151

Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 5

МАЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1957

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Продолжение см. на 3 странице обложки

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-04811 Подписано к печати 20/V 1957 г. Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $4^1/_4$. Печ. л. 11,65+2 вкл. Уч.-изд. листов 12,8. Заказ 1411. Тираж 3650 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

Ф. Я. ГАЛАХОВ

ИЗУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ ТРОЙНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

СООБЩЕНИЕ 1. СИСТЕМЫ $FeO—Al_2O_3—SiO_2$ и $MnO—Al_2O_3—SiO_2$

К числу важнейших силикатных систем принадлежит система глинозем-кремнезем. Значение диаграммы состояния этой системы состоит не только в том, что она показывает взаимоотношения при высоких температурах двух наиболее распространенных окислов, широко применяемых в производстве огнеупоров и фарфора. Эта система является также частью тройных алюмосиликатных систем, составляя одну из сторон треугольников тройных диаграмм. Впервые диаграмма состояния системы глинозем-кремнезем была построена в 1909 г. [1]. На диаграмме представлено соединение, отвечающее природному минералу силлиманиту — $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Позднее, в 1924 г. [2], выяснилось, что силлиманит искусственно получить не удается, и в системе реализуется не силлиманит, а другое соединение — муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Разработка соответствующей диаграммы состояния вошла в число классических работ по физической химии силикатов, а сама диаграмма использована при изучении ряда тройных алюмосиликатных систем. Однако и на этот раз была допущена ошибка в представлении об одном из важнейших свойств муллита — о характере его плавления, которое рассматривалось как протекающее с разложением на корунд и жидкость. Нами совместно с Тороповым в 1951 г. [3] экспериментально доказано, что муллит плавится без разложения, и внесено исправление в диаграмму состояния.

В связи с разработкой нового варианта диаграммы состояния системы глинозем-кремнезем, нашедшего дальнейшее экспериментальное подтверждение [4—6], возникло несоответствие с диаграммами тройных алюмосиликатных систем. На этих диаграммах граница между полями муллита и корунда носит перитектический характер и ее направление таково, что одним своим концом она лежит в перитектической точке старой диаграммы глинозем-кремнезем, тогда как в соответствии с новым вариантом двойной диаграммы данная граница должна быть эвтектической и брать начало из эвтектической точки между муллитом и корундом. Здесь следует подчеркнуть, что ни в одной из известных тройных алюмосиликатных систем, за исключением системы с BaO [7], большая часть границы между полями муллита и корунда экспериментально не установлена, и она нанесена на диаграммы только исходя из положения перитектической точки в системе $Al_2O_3—SiO_2$.

Настоящее исследование, направленное на выяснение указанного несоответствия путем экспериментального определения границы между полями муллита и корунда, охватывает всю глиноземистую область тройных алюмосиликатных систем. В процессе работы возникла также необходимость в дополнительном изучении и некоторых двойных систем с глиноземом и в них были внесены добавления и исправления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

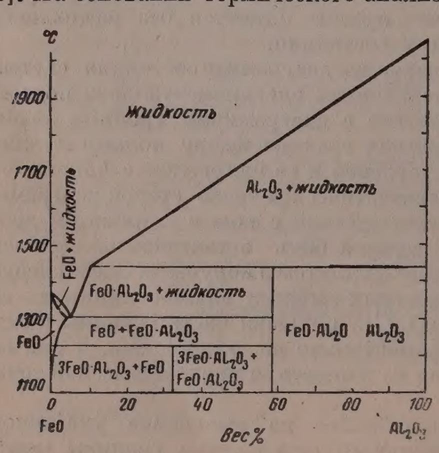
Для приготовления образцов применялись следующие материалы: 1) кремнезем в виде тонкого порошка, полученного из горного хрусталя (99,90% SiO_2); 2) глинозем, приготовленный из алюмоаммиачных квасцов, в котором спектроскопически установлено наличие только следов примесей; 3) закись железа, полученная из щавелевокислой соли, и 4) углекислый марганец. Два последние реактива имели марку «ч. д. а.». Тщательно приготовленные смеси (∼2 *г*) смачивались раствором декстрина, прессовались в виде палочек и плавились в электрической дуге.

Исследование проводилось методом отжига и закалки. Образец размером ∼2 *мм*, подвешенный на вольфрамовой проволоке в центре печи, нагревался до полного плавления, и температура повышалась еще на 100—200° для дополнительной гомогенизации и получения однородной жидкой фазы; затем температура снижалась и поддерживалась на требуемом уровне от 20 *сек* до 10 *мин*, после чего при помощи магнита образец сбрасывался в холодную зону печи. Большая скорость кристаллизации наших расплавов позволяла ограничиваться весьма короткими выдержками для выделения из расплава кристаллических фаз и развития достаточно крупных кристаллов. Образцы после закалки изучались под микроскопом в полированных шлифах и в иммерсионных препаратах. В тех случаях, когда по характеру кристаллизации невозможно было определить температуру ликвидуса, производилось простое определение температуры плавления.

Для нагревания образцов служила усовершенствованная микропечь [8]; опыты проводились в атмосфере аргона. Наблюдения за плавлением образца осуществлялись при помощи зрительной трубы, снабженной насадочной линзой. Для измерения температуры служил вольтметр, присоединенный к нагревательному элементу печи; вольтметр градуировался по образцам с известной температурой плавления ($CaO \cdot Al_2O_3$—1600°; Pt — 1773°; Al_2O_3—2050°). При работе с микропечью такой способ определения температуры не уступает по точности определению температуры оптическим пирометром.

СИСТЕМА $FeO—Al_2O_2—SiO_2$

Система $FeO—Al_2O_3$ частично изучалась Мак-Интошем, Уайтом и Хеем [9]. На основании термического анализа и микроскопических данных ими построена диаграмма состояния, представленная на фиг. 1. Так как исследования проводились при температурах, не превышающих 1670°, то область ликвидуса составов с содержанием глинозема выше 30% фактически осталась неисследованной. Первое исследование тройной системы FeO — Al_2O_3—SiO_2 выполнено Хеем, Уайтом и Каулфилдом [10] методом кривых охлаждения; однако установленные ими равновесия не согласуются с ре-



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы FeO — Al_2O_3 по Мак-Интошу, Уайту и Хею

зультатами более поздних работ [11—13] по этой системе, выполненных методом закалки. Причина расхождения результатов объясняется вероятнее всего различием методов исследования. Сноу и Мак-Каугей [11] при-

меняли несколько измененный метод закалки, в котором кристаллизация расплава проводилась в железных тиглях, в атмосфере очищенного азота. Шерер [12] в сообщении о четверной системе $CaO—FeO—Al_2O_3—SiO_2$ дает предварительную диаграмму $FeO—Al_2O_3—SiO_2$ и приводит состав инвариантных точек. В более поздней публикации Шерер совместно с Яги [13] приводит подробный отчет о работе по этой системе. Результаты трех последних работ [11—13] хорошо согласуются между собой.

При изучении высокотемпературных фазовых равновесий в смесях, содержащих закись железа, необходимо учитывать возможность образования окиси железа. Последний вопрос с особой тщательностью изучался Боуэном и Шерером [14] в их работе по системе $FeO—SiO_2$. Хотя расплавы всегда содержали некоторое количество железа в виде окиси, однако все железо пересчитывалось на FeO, и построение двойной диаграммы $FeO—SiO_2$, по дословному выражению, сделано без «серьезных искажений и с громадной выгодой в смысле применения». При построении тройной диаграммы $FeO—Al_2O_3—SiO_2$ Шерер и Яги [13] также считали все железо в виде FeO, хотя содержание окиси железа по химическому анализу доходило до 10%.

Таблица 1

Результаты анализа исходных проб, сплавленных в электрической дуге

Синтезируемый состав в вес. %			Состав по анализу в вес. %		
FeO	Al_2O_3	SiO_2	FeO	Fe_2O_3	$FeO+Fe_2O_3$
5	68	27	4,84	0,30	5,14
10	62	28	9,17	0,74	9,91
23	45	32	18,66	3,39	22,05

Из предыдущих работ по системам, содержащим закись железа, следует, что лучшими условиями экспериментов являются, во-первых, применение железных тиглей и, во-вторых, проведение нагреваний в атмосфере азота. В настоящей работе использовать железные тигли, препятствующие образованию окиси, невозможно, так как температура ликвидуса лежит выше температуры плавления железа. Однако в таком «восстановителе» в закалочных опытах при температуре выше 1700° нет необходимости, так как высокая температура опыта обеспечивает разложение Fe_2O_3 на кислород и закись железа. Другое условие — применение нейтральной атмосферы — соблюдается, с той лишь разницей, что вместо азота использовался аргон, тщательно очищенный от кислорода. В тех же исследованиях подчеркивалась необходимость производить химический анализ препаратов на содержание окислов железа после выполнения каждого закалочного опыта.

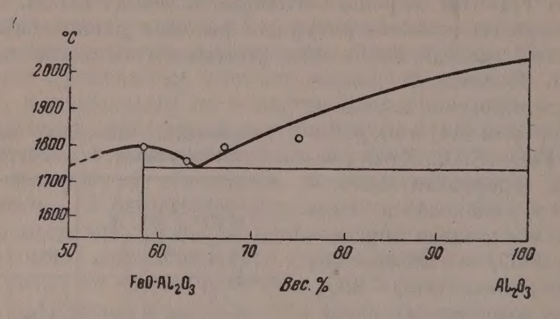
В наших опытах выполнение анализа после закалки затруднительно, так как количество материала слишком мало и требуется многократное повторение опыта, чтобы получить ~ 1 *г* вещества. Поэтому анализировались только исходные пробы, полученные после плавления в электрической дуге. В табл. 1 приводятся результаты анализа.

Из табл. 1 видно, что содержание окиси растет с увеличением общего содержания железа в пробе, однако при содержании последнего в 23% количество окиси железа составляет всего 3,4%. Так как изменения количества железа в образце во время синтеза не происходит, то не было необходимости анализировать все пробы и их исходный состав принимался как окончательный.

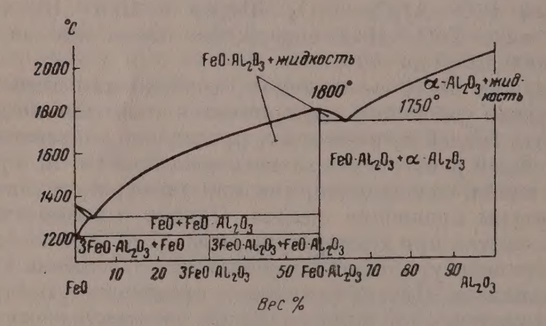
Может возникнуть вопрос о том, не происходит ли во время выдержки изменения соотношения окислов железа? Как отмечалось ранее, высокая температура опытов должна способствовать распаду окиси железа на закись и кислород. Подтверждением этого предположения служит такой факт. После начала плавления образца в микропечи наблюдается выделение из расплава пузырьков газа, которое можно отнести только за счет кислорода из разлагающейся окиси железа. Следовательно, изменение соотношения окислов железа в процессе опыта должно идти в сторону уменьшения со-

держания окиси железа, что благоприятно сказывается на результатах исследования, так как состав пробы приближается при этом к исходному.

Если сопоставить тройную диаграмму $FeO—Al_2O_3—SiO_2$ Шерера и Яги [13] с двойной диаграммой $FeO—Al_2O_3$ Мак-Интоша, Уайта и Хея [9], то можно видеть несоответствие в намечаемом положении границы между герцинитом и корундом в тройной системе и составом соответствующей



Фиг. 2. Результаты определения первичных фаз и температуры плавления в части системы $FeO — Al_2O_3$

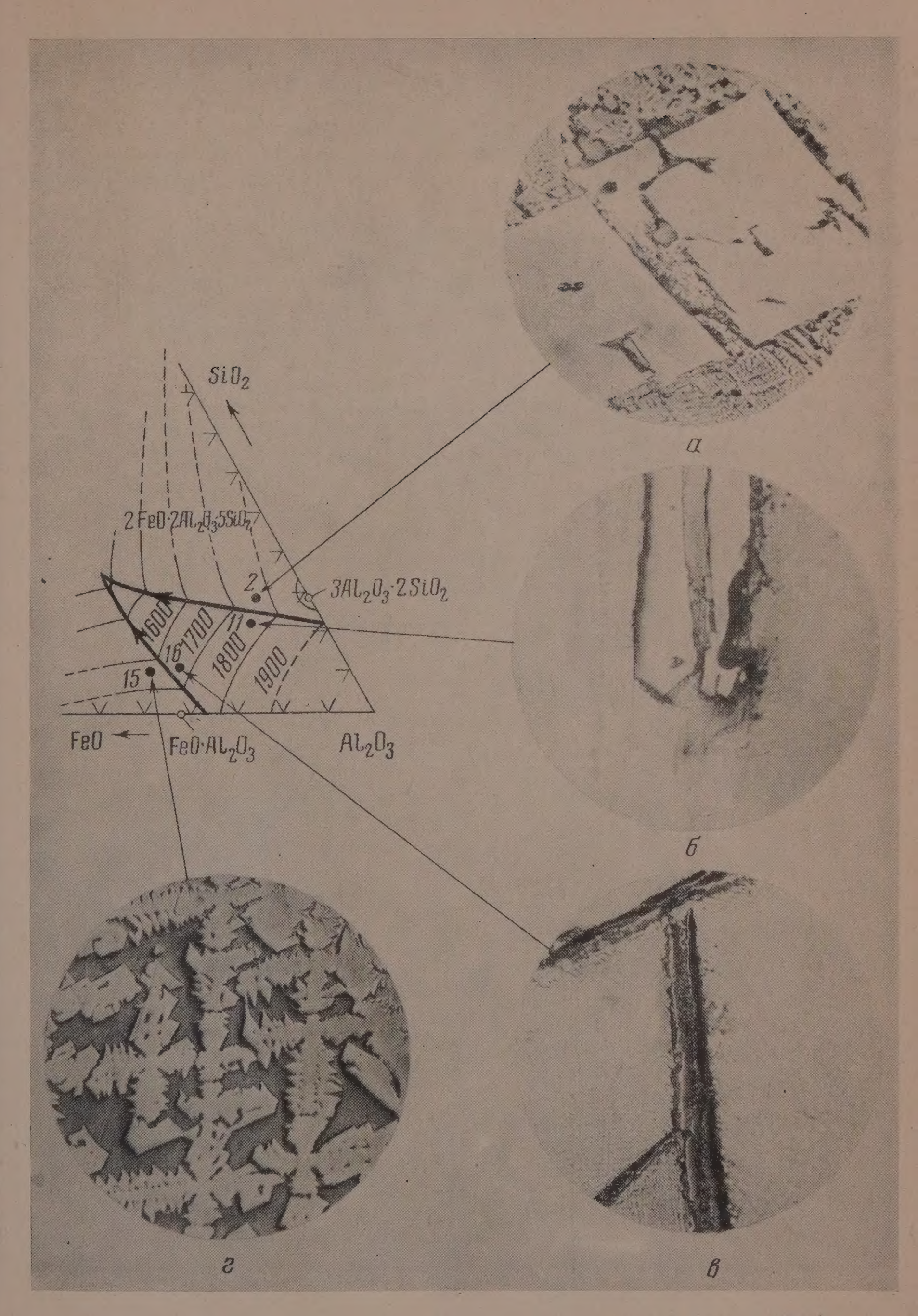


Фиг. 3. Диаграмма состояния системы $FeO — Al_2O_3$ по Мак-Интошу, Уайту и Хею и результатам настоящей работы (кривая кристаллизации $FeO \cdot Al_2O_3$)

точки двойной системы, которая по данным Мак-Интоша, Уайта и Хея является перитектической. Изучая продукты кристаллизации в тройной системе, мы убедились, что направление границы герцинит-корунд, намеченное Шерером и Яги, по мере ее продолжения сохраняется; она имеет почти прямолинейный характер и приводит в точку систему $FeO—Al_2O_3$, которая должна быть эвтектической, так как она располагается между герцинитом и корундом.

Для проверки полученных результатов, не согласующихся с диаграммой Мак-Интоша, Уайта и Хея, в системе $FeO—Al_2O_3$ было исследовано несколько составов. Результаты представлены в виде графика на фиг. 2. Определение первичных фаз и температур плавления подтверждает наличие эвтектики между герцинитом и корундом. Состав эвтектики $FeO—Al_2O_3$: FeO—36%, Al_2O_3—64% и температура плавления 1750°. Диаграмма Мак-Интоша, Уайта и Хея с внесенными исправлениями показана на фиг. 3.

В глиноземистой области тройной системы определены две пограничные кривые: корунд-муллит и корунд-герцинит. Результаты закалочных



Фиг. 4. Микрофотографии кристаллов: *а* — муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (1750°); *б* — корунда α-Al_2O_3 (1800°); *в* — корунда (1730°) и *г* — герцинита $FeO \cdot Al_2O_3$ (1600°) с указанием составов препаратов в тройной системе FeO — Al_2O_3 — SiO_2 (свет отраженный, × 420)

опытов даны в табл. 2. На микрофотографиях фиг. 4. показаны кристаллы муллита $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, корунда α-Al_2O_3 и герцинита $FeO \cdot Al_2O_3$ и составы препаратов в тройной системе, с которых сделаны снимки. Направление границ хорошо согласуется с положением инвариантной реакционной точки герцинит—корунд—муллит, установленной Шерером и Яги [13]. Тройная диаграмма, дополненная результатами настоящей работы, представлена на фиг. 5.

СИСТЕМА $MnO—Al_2O_3—SiO_2$

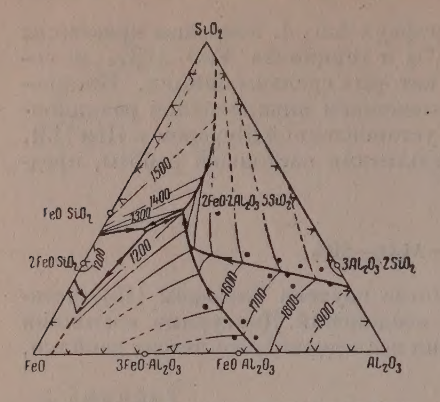
Часть системы $MnO—Al_2O_3—SiO_2$ была изучена Глазером [15], установившим образование двух тройных соединений. Диаграмма состояния системы построена Сноу [16]; он проводил исследование по методу закалки,

Таблица 2

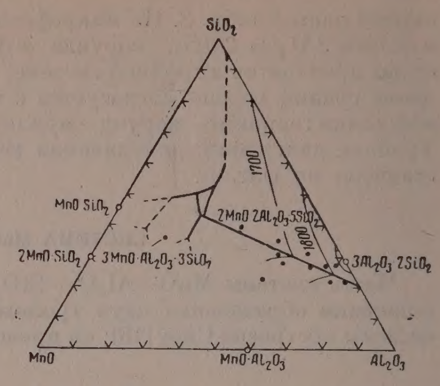
Результаты закалки образцов в системе $FeO—Al_2O_3—SiO_2$

Состав в вес. %			Температура °C	Время в сек	Фазы *
FeO	Al_2O_3	SiO_2			
					Граница между полями корунда и муллита
					Поле муллита
5	68	27	1870	15	Стекло
			1820	15	Муллит — стекло
10	62	28	1800	15	Стекло
			1750	15	Муллит + стекло
15	55	30	1730	40	Муллит + стекло
23	45	32	1600	60	Муллит + стекло
					Поле корунда
5	73	22	1830	30	Корунд + муллит + стекло
15	63	22	1850	60	Стекло
			1800	60	Корунд + стекло
			1750	60	Корунд + муллит + стекло
15	60	25	1750	30	Корунд + муллит + стекло
20	55	25	1750	60	Стекло
			1700	60	Корунд + стекло
			1650	60	Корунд + муллит + стекло
					Граница между полями герцинита ($FeO \cdot Al_2O_3$) и корунда
					Поле корунда
34	61	5	1800	30	Стекло
			1750	30	Корунд + стекло
			1700	30	Корунд + герцин. + стекло
35	55	10	1770	30	Стекло
			1730	30	Корунд + стекло
			1600	30	Корунд + герцин. + стекло
35	45	20	1650	60	Стекло
			1600	60	Корунд + стекло
					Поле герцинита
40	55	5	1720	30	Стекло
			1670	30	Герцинит + стекло
40	50	10	1630	30	Стекло
			1600	30	Герцинит + стекло
43	42	15	1600	60	Стекло
			1570	60	Герцинит + стекло

* В большей части препаратов стеклом названа смесь чистого стекла и мелких кристаллов, выделившихся в процессе закалки.



Фиг. 5. Диаграмма состояния системы $FeO — Al_2O_3 — SiO_2$ Шерера и Яги, дополненная результатами настоящей работы (границы корунд—муллит и корунд—герцинит) (вес. %)



Фиг. 6. Диаграмма состояния системы $MnO — Al_2O_3 — SiO_2$ Сноу, дополненная результатами настоящей работы (граница корунд — муллит) (вес. %)

нагревая образцы в атмосфере азота. Химическим анализом показано, что окисление марганца до Mn_2O_3 идет в очень малой степени и не может заметно повлиять на установленные равновесия.

В настоящей работе изучались только те смеси, которые давали возможность установить границу между полями муллита и корунда. В табл. 3 со-

Таблица 3

Результаты закалки образцов в системе $MnO—Al_2O_3—SiO_2$

Состав в вес. %			Температура в °C	Время в сек	Фазы *
MnO	Al_2O_3	SiO_2			
			Поле муллита		
3	70	27	1850	30	Стекло
			1840	30	Муллит + стекло
6	67	27	1800	30	Стекло
			1760	30	Муллит + стекло
9	60	31	1800	30	Стекло
			1780	30	Муллит + стекло
15	50	35	1700	30	Стекло
			1650	30	Муллит + стекло
			Поле корунда		
3	75	22	1850	30	Стекло
			1800	30	Корунд + муллит + стекло
7	71	22	1850	30	Стекло
			1850	30	Корунд + муллит + стекло
10	63	27	1750	30	Стекло
			1750	30	Корунд (редко) + муллит + стекло
17	55	28	1750	60	Стекло
			1700	60	Корунд + стекло
			1650	60	Корунд + муллит + стекло
17	52	31	1700	60	Стекло
			1650	60	Корунд (редко)+муллит + стекло

* В некоторых препаратах стеклом названа смесь чистого стекла и мелких кристаллов, выделившихся в процессе закалки.

держатся результаты закалки. Диаграмма состояния, построенная Сноу и дополненная нашими данными, показана на фиг. 6. Положение границы муллит — корунд согласуется с инвариантной реакционной точкой полей муллита, корунда и марганцовистого кордиерита ($2MnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) и соответствующей эвтектической точкой системы глинозем — кремнезем.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность руководителю Физико-химической лаборатории Института химии силикатов АН СССР Н. А. Торопову за постоянное внимание и ценные указания, связанные с проведением настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Изучена глиноземистая область в тройных системах $FeO—Al_2O_3—SiO_2$ и $MnO—Al_2O_3—SiO_2$.

2. Положение границы между полями муллита и корунда согласуется с положением эвтектической точки, найденной нами ранее в системе глинозем—кремнезем.

3. Исправлена диаграмма состояния системы $FeO—Al_2O_3$. Герцинит $FeO \cdot Al_2O_3$ плавится без разложения, а не с разложением, как считалось ранее.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
15.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Sheperd, G. A. Rankin, W. Wrigt, J. Am. Sci. 28, 302 (1909).
2. N. L. Bowen, J. W. Greig, J. Am. Cer. Soc. 7, 238 (1924).
3. Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов, ДАН 78, № 2 (1951).
4. П. П. Будников, С. Г. Тресвятский и В. И. Кушаковский, ДАН 93, 2 (1953).
5. Н. А. Торопов. Физико-химические основы керамики, сб. под ред. П. П. Будникова, Гос. изд. лит. по строит. материалам, М., 1956, стр. 133.
6. Р. Барта и Ч. Барта, ЖПХ, № 3, 341 (1956).
7. Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов и И. А. Бондарь, ДАН 89, 1 (1953).
8. Ф. Я. Галахов, Зав. лаб. 2, 254 (1951).
9. R. B. McIntosch, I. White, R. Hay, J. Roy. Techn. Coll. (Clasgow) 4 (1) (1937).
10. R. Hay, I. White, T. H. Caulfield, J. Soc. Class Techn. 21 (1937).
11. R. B. Snow, W. I. McCaughey, J. Am. Cer. Soc. 25, 151 (1942)
12. I. F. Schairer, J. Am. Cer. Soc. 25, 241 (1942).
13. I. F. Schairer, K. Yagi, J. Am. Sci. Bowen 2, 471 (1952).
14. N. L. Bowen, I. F. Schairer, J. Am. Sci. 5 (24), 177 (1932).
15. O. Glaser, Z. Min. A. 81 (1926).
16. R. B. Snow, J. Am. Cer. Soc. 26, 1, 11 (1943).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

Б. П. НИКОЛЬСКИЙ и В. В. ПАЛЬЧЕВСКИЙ

СОСТОЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ИНДИКАТОРОВ В РАСТВОРЕ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 29 марта 1956 г.

Для суждения о состоянии какого-либо вещества в растворе применяются различные методы, среди которых одним из наиболее важных является потенциометрический метод. Для подобного рода целей чаще всего применяется измерение потенциала металлических и водородных электродов. Окислительные потенциалы мало используются для этого.

Кларком [1, 2] было показано, что исследование зависимости окислительного потенциала φ обратимой окислительно-восстановительной системы от pH дает возможность найти константы диссоциации окисленной и восстановленной форм системы, как кислот или оснований. Метод сводится к раскрытию зависимости окислительного потенциала полувосстановленного раствора от pH. Типичная кривая, изображающая такую зависимость, представлена на фиг. 1; она состоит из прямолинейных участков, соединенных плавными изгибами. Кларк сформулировал общие правила для анализа этих кривых и применил графический метод определения констант диссоциации по точке пересечения продолжений двух соседних линейных участков. Недостатком разработанного Кларком метода является неопределенность величины диффузионного потенциала в цепи, составленной из окислительно-восстановительного и каломельного полуэлементов, применяемой для измерения окислительных потенциалов. Нахождение констант диссоциации протолитических групп по точкам пересечений двух линейных соседних участков дает хорошие результаты только в тех случаях, когда константы значительно отличаются друг от друга по величине. Точность определения констант по методу Кларка снижается, если линейные участки имеют близкие углы наклона. Когда две последовательные константы протолитической диссоциации близки по значению, соответствующий линейный участок кривой исчезает и внешне проявляется только в более растянутом изгибе. В этом случае определение констант сводится в конечном счете к подбору их значений, при котором теоретическая кривая наилучшим образом совпадает с графиком. Это требует большой затраты времени и труда и приводит к значительным ошибкам. Кроме того, остается неопределенным вопрос о влиянии ионной силы раствора на величину окислительного потенциала системы.

Метод Кларка оказалось возможным усовершенствовать как в отношении повышения термодинамической строгости, так и в отношении большего удобства интерпретации экспериментальных данных и большей точности в определении констант протолитической диссоциации окисленной и восстановленной форм системы. Это достигается заменой измерения окислительных потенциалов, которое, по Кларку, производится посредством элемента с переносом, измерением э. д. с. элемента без переноса:

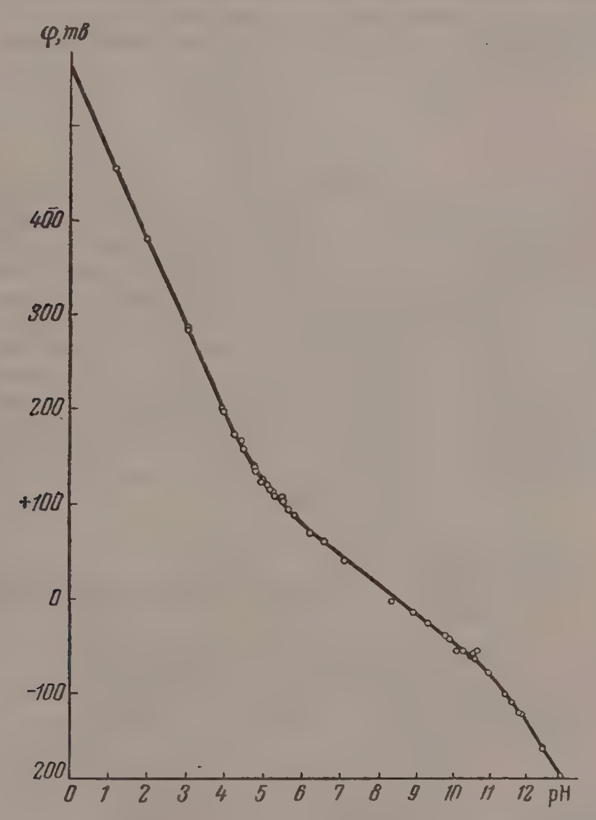
$$\text{Pt} \mid \text{краситель, лейкокраситель + буферный раствор} \mid \text{H}^+. \qquad (1)$$

Электродвижущая сила такого элемента исключает неопределенность, вносимую диффузионным потенциалом, и определяется выражением:

$$E = \varphi - \vartheta \lg a_{H^+}, \qquad (2)$$

где φ — окислительный потенциал системы; a_{H^+} — активность ионов водорода в растворе; $\vartheta = \frac{RT}{F} \cdot 2{,}303$.

Окислительный потенциал и, следовательно, э.д.с. элемента без переноса находится в сложной зависимости от протолитического и окислительно-восстановительного равновесия продуктов протолитической дис-



Фиг. 1. Зависимость φ — pH. Система толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий

социации окисленной и восстановленной форм вещества. Протолитическое равновесие существенным образом влияет на величину окислительного потенциала и само зависит от pH раствора. С другой стороны, протолитическое равновесие зависит от свойств и строения тех продуктов, которые образуют окислительно-восстановительную систему, от их способности присоединять или отщеплять ион водорода или гидроксила.

В общем характере кривых зависимости э. д. с. цепи (1) E от pH и окислительного потенциала φ от pH будет существенное различие. Это различие удобнее проследить на примерах реальных окислительно-восстановительных систем. В качестве таких систем выбраны системы, образованные двумя тиазиновыми красителями и их лейкоформами, а имен-

но: метиленовый синий — лейкометиленовый синий и толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий*.

Если ядро тиазинового красителя обозначить через R, то продукт лейкоформы, получающийся в сильнокислом растворе в результате присоединения протонов к каждому из атомов азота боковых аминогрупп, может быть обозначен символом RH_3^{++}. Уменьшение активности водородных ионов вызывает диссоциацию по схеме:

$$RH_3^{++} \rightleftarrows RH_2^{+} + H^{+} \quad (K_{r_1}). \tag{3}$$

В скобках находится константа диссоциации K_{r_1}.

При дальнейшем увеличении pH начинается диссоциация катиона RH_2^{+}, которая приводит к образованию недиссоциированного продукта RH:

$$RH_2^{+} \rightleftarrows RH + H^{+} \quad (K_{r_2}). \tag{4}$$

Теоретически возможная дальнейшая диссоциация, отвечающая отщеплению водорода от мостичного азота, как было показано Кларком для лейкотионина и лейкометиленового синего [3], не находит экспериментального подтверждения вплоть до умеренно щелочных растворов.

Переход лейкоформы в окисленное состояние обуславливает изменение строения и, следовательно, химических свойств вещества, что сопровождается резким усилением основных свойств группы $\dashv NX_2$, где X — органический радикал или водород, и ослаблением этих же свойств у группы $\geqslant N$. Для метиленового синего основные свойства группы $\dashv N(CH_3)_2$ настолько усиливаются, что краситель в окисленном состоянии приобретает свойства сильного основания, для которого константа диссоциации K_0, отвечающая равновесию

$$R^{+} + H_2O \rightleftarrows ROH + H^{+}, \tag{5}$$

становится величиной очень малой.

Константы диссоциации, отвечающие протолитическим равновесиям (3), (4) и (5) (если приравнять коэффициенты активности единице)**, равны

---

* Указанные красители отвечают общим формулам:
а) окисленное состояние

б) восстановленное состояние

где X — атом водорода или метильная группа.

** То обстоятельство, что коэффициенты активности различных продуктов окисленной и восстановленной форм вещества обычно входят как в числитель, так и в знаменатель уравнения (7), до известной степени должно компенсировать их влияние на значение электродвижущей силы. Поэтому можно ожидать, что, приравняв коэффициенты активности единице, как это сделано в выражениях (6), мы все же сохраним приложимость уравнения (7) в достаточно широкой области ионных сил, причем значения констант диссоциации, которые будут определены по такому уравнению, будут близки к их истинным термодинамическим значениям.

$$K_{r_1} = \frac{c_{RH_2^+} a_{H^+}}{c_{RH_3^{++}}}; \quad K_{r_2} = \frac{c_{RH} a_{H^+}}{c_{RH_2^+}}; \quad K_0 = \frac{c_{ROH} a_{H^+}}{c_{R^+}}. \tag{6}$$

Уравнение для э. д. с. цепи без переноса (1) для полувосстановленного раствора имеет вид:

$$E = E_0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \left(a_{H^+} + K_{r_1} + \frac{K_{r_1} K_{r_2}}{a_{H^+}}\right) - \frac{\vartheta}{2} \lg \left(1 - \frac{K_0}{a_{H^+}}\right). \tag{7}$$

Кривая E — pH, описываемая уравнением (7), качественно отличается от кривой зависимости окислительного потенциала от pH. Такое качественное отличие обусловлено тем, что угловые коэффициенты (тангенсы углов наклона) линейных участков кривой E — pH на величину ϑ больше угловых коэффициентов кривой φ — pH. Это легко понять, если продифференцировать уравнение (2) по pH:

$$\frac{dE}{d\mathrm{pH}} = \frac{d\varphi}{d\mathrm{pH}} + \vartheta. \tag{8}$$

Если кривая зависимости окислительного потенциала φ от pH монотонно падает с ростом pH и имеет угловые коэффициенты отдельных линейных участков, равные $-3/2\,\vartheta$, $-\vartheta$ и $-\vartheta/2$, то кривая E — pH приобретает вид чаши, боковые стенки которой образованы линейными участками с наклонами $-\vartheta/2$ и $+\vartheta/2$, а между ними располагается горизонтальный участок нулевого наклона.

У тиазиновых красителей константы диссоциации лейкоформы K_{r_1} и K_{r_2} мало отличаются по величине друг от друга, что приводит к исчезновению линейного участка с нулевым наклоном, образующего дно чашевидной кривой. Поэтому кривая E — pH приобретает вид кривой с плавным минимумом (фиг. 2 и 3). Для точки минимума этой кривой получается:

$$a^2_{H^+ \min} = K_{r_1} K_{r_2}, \tag{9}$$

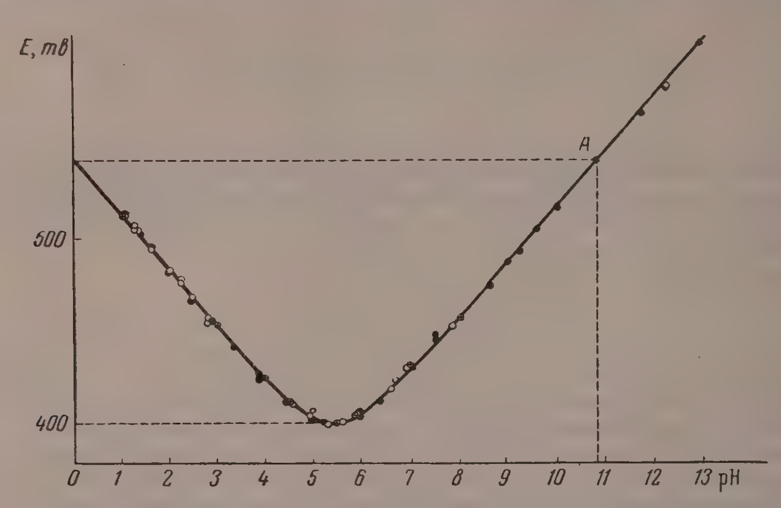
$$E_{\min} = E_0 + \frac{\vartheta}{2} \lg \left(K_{r_1} + 2\sqrt{K_{r_1} K_{r_2}}\right), \tag{10}$$

где индекс min — указывает, что соответствующая величина относится к точке минимума кривой. Точное определение положения минимума по оси pH может быть произведено при помощи особого разработанного нами графического приема. Предложенный метод наряду с большей термодинамической строгостью позволяет представить экспериментальные данные в таком виде, что становится возможным графическим путем получить более точные значения констант различных протолитических равновесий. Кроме того, соблюдение условия постоянства ионной силы при потенциометрических измерениях в растворах с переменными значениями pH позволяет определить истинные термодинамические значения этих констант.

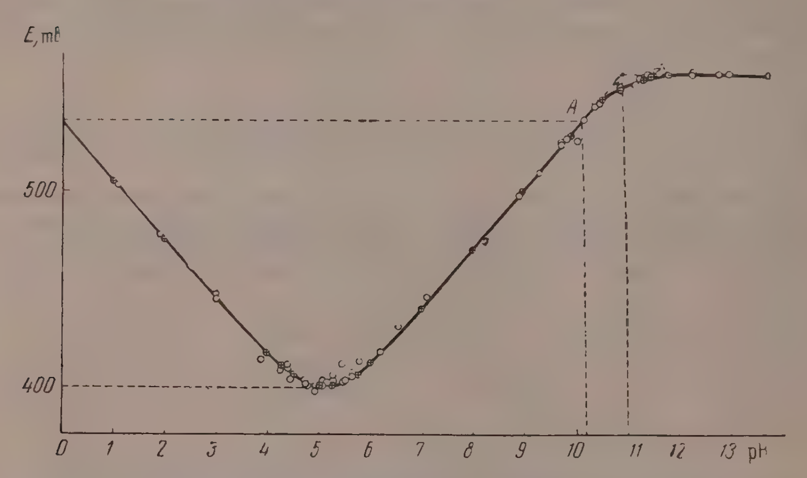
Таблица 1

Краситель	Нормальн. потенциал в mV	Лейкоформа		Окисленная форма	Температура в °C
		K_{r_1}	K_{r_2}	K_0	
Тионин	563	$4{,}4 \cdot 10^{-6}$	$3{,}6 \cdot 10^{6}$	$1 \cdot 10^{-11}$	30
Толуидиновый синий	534	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$	$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	$0{,}9 \cdot 10^{-11}$	20
Метиленовый синий	541	$0{,}97 \cdot 10^{-5}$	$1{,}36 \cdot 10^{-6}$	Сильное основание ($K_0 = 0$)	20

Полученные нами данные для систем метиленовый синий — лейкометиленовый синий и толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий представлены на фиг. 2 и 3. Эти данные хорошо соответствуют закономерностям, которые следуют из приведенной выше схемы протолитических равновесий (3—5) и уравнения (7). После того как было определено по-



Фиг. 2. Зависимость E — pH. Система метиленовый синий — лейкометиленовый синий: ○ — экспериментально полученные значения; ⊕ — значения, рассчитанные по уравнению (7)



Фиг. 3. Зависимость E — pH. Система толуидиновый синий — лейкотолуидиновый синий. ○ — экспериментально полученные значения; ⊕ — значения, рассчитанные по уравнению (7)

ложение минимума по обеим осям координат, совместное решение уравнений (9) и (10) позволило получить значения как первой, так и второй констант диссоциации восстановленной формы, которые приведены для обеих изученных систем в табл. 1. В этой же табл. 1 указано значение константы диссоциации окисленной формы, которую мы определили также при помощи графика E — pH.

Приведенные в табл. 1 значения констант мы подставили в уравнение (7) и рассчитали э. д. с. E по этому уравнению для различных значений pH. Рассчитанные величины E на фиг. 2 и 3 нанесены в виде сплошных кривых. Хорошее соответствие экспериментальных точек теоретической кривой E — pH служит подтверждением того, что наши значения констант являются достаточно точными.

Исследование зависимости э. д. с. цепи без переноса (1) от pH при различных значениях ионной силы раствора показало, что в пределах ошибки опыта (1—0,5 mV) изменение ионной силы от 0,013 до 0,8 не влияет на величину э. д. с. для изученных нами систем. В настоящее время без дополнительного большого исследования нельзя дать строгого объяснения этому явлению.

Предложенный метод позволяет уточнить значения констант диссоциации ранее изученных систем. По данным Кларка [3], для окислительного потенциала системы тионин—лейкотионин по формуле (2) нами были приближенно вычислены значения э. д. с. цепи (1) и построен график E — pH. При помощи графика и уравнений (9) и (10) были определены константы диссоциации. Найденные таким образом значения констант диссоциации восстановленной формы отличаются от значений Кларка: K_{r_1} на 5% и K_{r_2} на 40%. Рассчитанная по нашим значениям констант (табл. 1) теоретическая кривая лучше соответствует экспериментальным точкам, чем такая же кривая, рассчитанная по значениям, найденным Кларком.

Приведенные выше теоретические положения и экспериментальные результаты исследования диссоциации лейкоформ красителей при помощи предложенного потенциометрического метода оказалось возможным проверить независимым путем, а именно—спектрофотометрическим методом. Для этого были изучены спектры поглощения растворов лейкометиленового синего и лейкотолуидинового синего при различных значениях pH. Было установлено, что для $\lambda = 256$ mμ зависимость оптической плотности раствора D от pH выражается кривой, имеющей в кислой и щелочной областях горизонтальные участки, отвечающие соединениям RH_3^{++} и RH. В промежуточной области pH кривая имеет минимум. Кривая зависимости оптической плотности от pH для лейкотолуидинового синего приведена на фиг. 4. Для лейкометиленового синего эта зависимость имеет такой же характер.

При помощи полученных кривых по методу Тамера и Фойгта [4] были определены значения констант диссоциации K_{r_1} и K_{r_2}, которые даны в табл. 2.

Таблица 2

Лейкокраситель	K_{r_1}	K_{r_2}
Лейкотолуидиновый синий	$1{,}91 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$
Лейкометиленовый синий	$0{,}63 \cdot 10^{-5}$	$2{,}8 \cdot 10^{-6}$

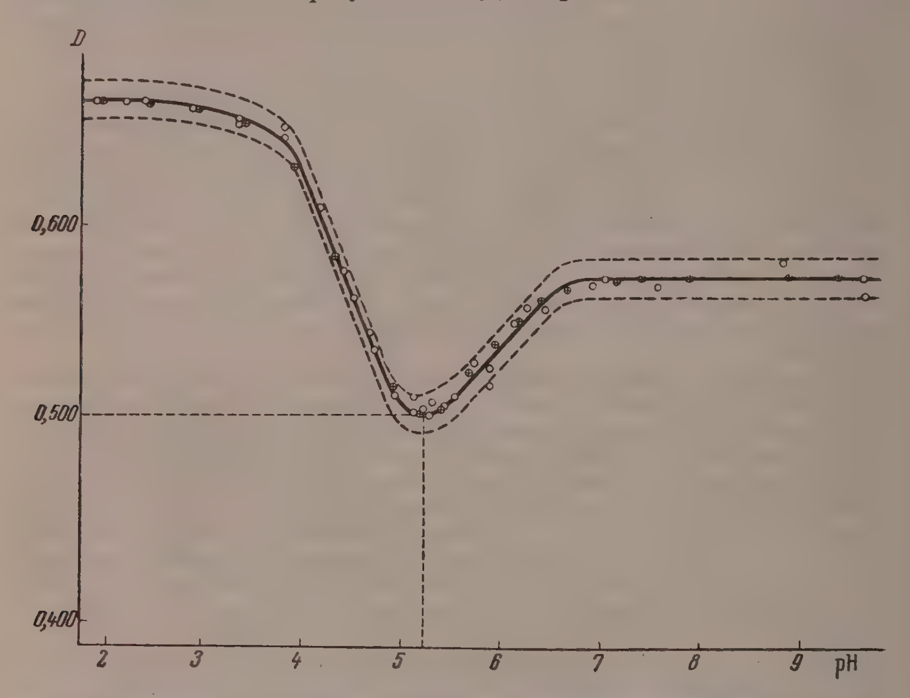
Расхождение со значениями констант, полученными потенциометрическим методом, соответствует ошибке при спектрофотометрическом определении концентрации, а значит и в определении оптической плотности, составляющей $\sim \pm 2\%$. Такая ошибка лежит в пределах возможной систематической ошибки, обусловленной сильной адсорбционной способностью лейкоформы красителей.

На основании аддитивности поглощения света продуктами диссоциации лейкоформы красителя легко вывести уравнение для зависимости оп-

тической плотности раствора D от активности водородных ионов a_{H^+}:

$$D = \frac{D_1 a_{H^+}^2 + D_2 K_{r_1} a_{H^+} + D_3 K_{r_1} K_{r_2}}{a_{H^+}^2 + K_{r_1} a_{H^+} + K_{r_1} K_{r_2}} . \qquad (11)$$

В этом уравнении D_1, D_2 и D_3 — оптические плотности, которые имел бы раствор, если бы весь находящийся в нем лейкокраситель находился соответственно в виде продуктов RH_3^{++}, RH_2^{+} и RH.



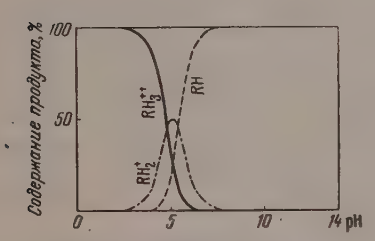
Фиг. 4. Зависимость D — pH при $\lambda = 256$ mμ. Лейкотолуидиновый синий: ○ — экспериментально полученные значения; ⊕ — значения, рассчитанные по уравнению (11)

Величины D_1 и D_3 могут быть определены непосредственно путем измерения оптической плотности раствора при достаточно низких значениях pH, когда лейкосоединение полностью переходит в продукт RH_3^{++} ($D = D_1$), и при достаточно высоких значениях pH, когда оно переходит в продукт RH ($D = D_3$). Величину D_2 непосредственно измерить нельзя, так как продукт RH_2^{+} всегда присутствует в растворе в смеси с другими продуктами. Пользуясь значениями констант K_{r_1} и K_{r_2}, приведенными в табл. 1, при помощи уравнения (11) можно вычислить D_2 из измерений D в области таких значений pH, при которых значительная часть лейкосоединения находится в виде продукта RH_2^{+}. Зная концентрацию лейкокрасителя, из найденных значений D_1, D_2 и D_3 можно найти молярные коэффициенты поглощения всех трех продуктов RH, RH_2^{+} и RH_3^{++} (при $\lambda =$ $= 256$ mμ).

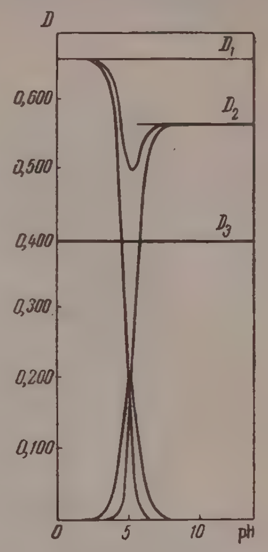
Уравнение (11) позволяет также несколько иным способом сопоставить экспериментальные данные, полученные при потенциометрических измерениях, со спектрофотометрическими. Рассчитанные по этому уравнению (с потенциометрическими значениями констант K_{r_1} и K_{r_2}) теоретические

значения оптической плотности нанесены на фиг. 4 и лежат в пределах погрешности измерений, обозначенных на фиг. 4 пунктирными линиями.

Найденные значения констант протолитической диссоциации позволяют установить картину распределения красителя и лейкокрасителя между различными продуктами диссоциации в зависимости от pH раствора. Особый интерес представляет распределение восстановленной формы красителя, для которой протолитические равновесия имеют сложный характер. На фиг. 5 дана диаграмма распределения для лейкотолуидинового синего. По оси абсцисс диаграммы отложены значения pH, а по оси ординат —



Фиг. 5. Диаграмма распределения. Лейкотолуидиновый синий



Фиг. 6. Общая и парциальная оптические плотности. Лейкотолуидиновый синий

содержание соответствующего продукта в растворе в процентах, которое определяется соотношением:

$$\text{Содержание продукта} = \frac{\text{концентрация продукта}}{\text{общая концентрация лейкосоединения}} \cdot 100 = \frac{c_i}{c} \cdot 100\%^{*}.$$

Диаграммы распределения позволяют судить не только о соотношении между содержанием продуктов протолитической диссоциации вещества, но и о распределении любых аддитивных свойств между этими продуктами. На основании принципа аддитивности оптической плотности, пользуясь диаграммами распределения, мы рассчитали парциальные оптические плотности продуктов диссоциации восстановленных форм красителей. На фиг. 6 для лейкотолуидинового синего изображены парци-

* Расчеты производились по формулам:

$$\text{для } RH_3^{++} \quad \frac{c_1}{c} = \frac{a_{H^+}^2}{a_{H^+}^2 + a_{H^+}K_{r_1} + K_{r_1}K_{r_2}};$$

$$\text{для } RH_2^{+} \quad \frac{c_2}{c} = \frac{a_{\ +}K_{r_1}}{a_{H^+}^2 + a_{H^+}K_{r_1} + K_{r_1}K_{r_2}};$$

$$\text{для } RH \quad \frac{c_3}{c} = \frac{K_{r_1}K_{r_2}}{a_{H^+}^2 + a\ _{+}K_{r_1} + K_{r_1}K_{r_2}}.$$

альные оптические плотности в зависимости от pH наряду с экспериментально найденной оптической плотностью раствора D. Если сложить значения парциальных оптических плотностей при некотором pH, то полученная сумма хорошо согласуется с экспериментально найденным значением величины D.

Пользуемся случаем принести благодарность М. С. Захарьевскому за ценные советы.

ВЫВОДЫ

1. Теоретически и экспериментально обоснован метод определения констант протолитической диссоциации окислительно-восстановительных обратимых систем при помощи цепей без переноса, образованных окислительно-восстановительным и водородным электродами. Этот метод, по сравнению с методом Кларка, отличается большей термодинамической строгостью, более удобной интерпретацией результатов и большей точностью.

2. Метод определения констант протолитической диссоциации лейкометиленового синего, толуидинового синего и лейкотолуидинового синего.

3. Предложенный метод позволяет уточнить значения констант протолитической диссоциации, полученных ранее по методу Кларка для лейкотионина.

4. Обнаружено, что изменение ионной силы раствора не оказывает заметного влияния на э. д. с. указанного выше элемента.

5. Данные спектрофотометрических измерений хорошо подтверждают результаты потенциометрических измерений.

6. Составлены диаграммы, показывающие распределение лейкосоединений красителей, а также их аддитивных свойств (оптическая плотность) между различными равновесными продуктами, образующимися при их диссоциации, в зависимости от pH.

Ленинградский университет
им. А. А. Жданова

Поступило
24.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Clark, Chem. Rev. 2, 127 (1925).
2. W. M. Clark, B. Cohen, M. V. Sullivan, H. D. Gibbs, R. K. Cannon, Bull. Hyg. Lab. USPHS № 151 (1928).
3. W. M. Clark, B. Cohen, H. D. Gibbs, Publ. Health Reports 40, 1131 (1925).
4. R. J. Thamer, A. F. Voigt, J. Phys. Chem. 56, 225 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ

ГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ НА Pd- и Pt-ЧЕРНЯХ

Ранее было показано, что на скелетном никелевом катализаторе циклопентадиен избирательно гидрируется в бинарных смесях с циклопентеном, циклогексеном, октеном-1 и с толаном. Последние начинают присоединять водород лишь после исчерпывающего превращения циклопентадиена в циклопентен. В бинарных смесях со стиролом, пипериленом, гептином-1 циклопентадиен гидрируется неизбирательно [1]. В данной работе изучалось гидрирование циклопентадиена в бинарных смесях с непредельными углеводородами в присутствии Pd- и Pt-черней.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция проводилась с 0,002 *г-мол** вещества в жидкой фазе при 25° и атмосферном давлении в присутствии 0,1 *г* Pd-черни или 0,045 *г* Pt-черни. В опытах с Pd-чернью растворителем служил циклогексан, а в опытах с Pt-чернью — 96%-ный этиловый спирт. Условия опытов обеспечивали протекание реакции в кинетической области. Дополнительные сведения об условиях опытов даны в таблице. Подробное описание методики приведено в предыдущем сообщении [1]. Черни готовились восстановлением водных растворов хлористых солей Pd и Pt формалином в щелочной среде. Полнота гидрирования циклопентадиена в циклопентен контролировалась в параллельно проводившихся опытах при помощи качественной реакции с гидрохиноном [2]. Степень его гидрирования вычислялась из фактически расходуемого объема водорода и теоретически необходимого для превращения в циклопентен.

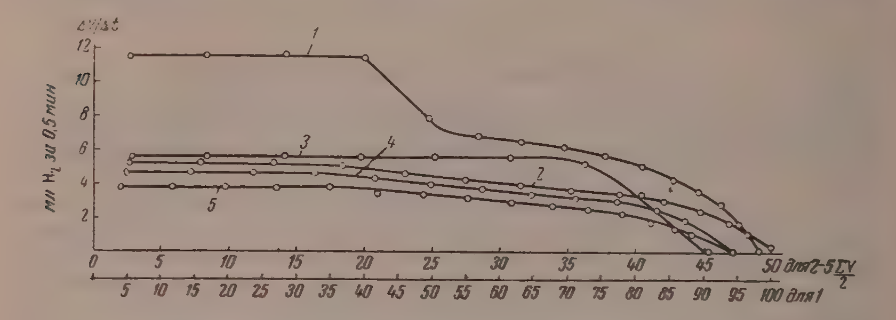
Гидрирование отдельных компонентов смеси с Pd-чернью

Для сравнения сначала изучалась скорость гидрирования каждого непредельного соединения, отдельно взятого, в одних и тех же условиях опыта. Полученные результаты приведены в таблице и изображены на кинетических кривых (фиг. 1), на которых по оси абсцисс отложен суммарный объем израсходованного в реакции водорода $\left(\frac{\Sigma V}{2}\right)$, а по оси ординат — скорость поглощения водорода в миллилитрах за 30 *сек* $\left(\frac{\Delta V}{\Delta t}\right)$. Из приведенных кривых видно, что гидрирование циклопентадиена, циклопентена, стирола, циклогексена и толана протекает по нулевому порядку (кривые *1—5*). Скорость реакции сохраняется постоянной до поглощения 40—70% теоретически необходимого водорода. По скорости присоединения водорода углеводороды располагаются в ряд: циклопентадиен > стирол > циклопентен > толан > циклогексен, характеризующийся следующими отношениями констант: 11,4 : 5,6 : 5,2 : 4,7 : 3,8 (опыты № 1—5).

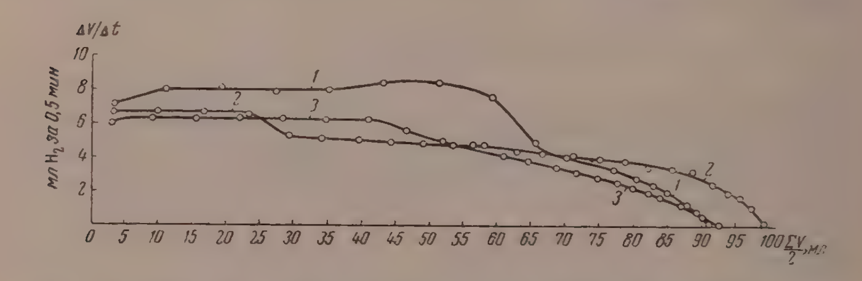
* В опытах № 13 и 14 — 0,004 *г-мол*.

Гидрирование бинарных смесей в присутствии Pd-черни

Для гидрирования брались смеси, содержавшие циклопентадиен и непредельное соединение в молярном отношении 1 : 2. Кинетические кривые гидрирования бинарных смесей приведены на фиг. 2. Из фигуры видно, что смеси гидрируются также по нулевому порядку. Во всех случаях скорость гидрирования смеси значительно меньше суммы скоростей гидрирования отдельно взятых компонентов. Ранее нами было показано, что на Pd-черни, как и на скелетном никеле, одна из двух сопряженных двойных связей циклопентадиена гидрируется первой [3]. Можно было ожидать, что и в бинарных смесях с соединениями, содержащими изолированную двойную связь, циклопентадиен на этом катализаторе будет первым гидрироваться до циклопентена.



Фиг. 1. Гидрирование циклопентадиена *1*, циклопентена *2*, стирола *3*, толана *4* и циклогексена *5* в циклогексане на Pd-черни



Фиг. 2. Гидрирование бинарных смесей циклопентадиена со стиролом *1*, циклогексеном *2* и толаном *3* на Pd-черни в циклогексане

Из фиг. 2 видно, что для кинетической кривой гидрирования смеси циклопентадиена с циклогексеном (кривая *2*) характерно наличие перелома, соответствующего моменту присоединения одного моля водорода (26,4 *мл*, требуется 24,1 *мл*), а для кинетических кривых гидрирования смеси циклопентадиена с толаном (кривая *3*, опыт 8) и со стиролом (кривая *1*, опыт 10) соответственно двух и более молей водорода. Можно было предположить, что в смеси с циклогексеном циклопентадиен гидрируется избирательно, а в смесях со стиролом и толаном одновременно. Для подтверждения этого предположения были проведены параллельные опыты, в которых после расхода объема водорода, необходимого для превращения циклопентадиена в циклопентен, реакцией с гидрохиноном определялось наличие циклопентадиена в растворе. Оказалось, что в бинарной смеси с циклогексеном (опыт 7) после расхода 102% требуемого водорода циклопентадиен не был обнаружен в растворе. В бинарной смеси с толаном после расхода 175,2% требуемого водорода реакция на циклопентадиен была еще

положительной (опыт 9). Только после поглощения объема водорода в 2 раза больше необходимого для гидрирования циклопентадиена в циклопентен циклопентадиен отсутствовал в растворе. В смеси со стиролом реакция на циклопентадиен была еще положительной после присоединения 55 *мл* водорода, что соответствует 216% необходимого для гидрирования в циклопентен (опыт № 11).

Таблица

Гидрирование непредельных соединений и их бинарных смесей с циклопентадиеном

Условия опытов: температура — 25°; скорость перемешивания — 900 качаний в 1 *мин*; длина хода качалки 12,7 *см*; габариты утки — длина 180 *мм*; диаметр 30 *мм*; объем растворителя 10 *мл*

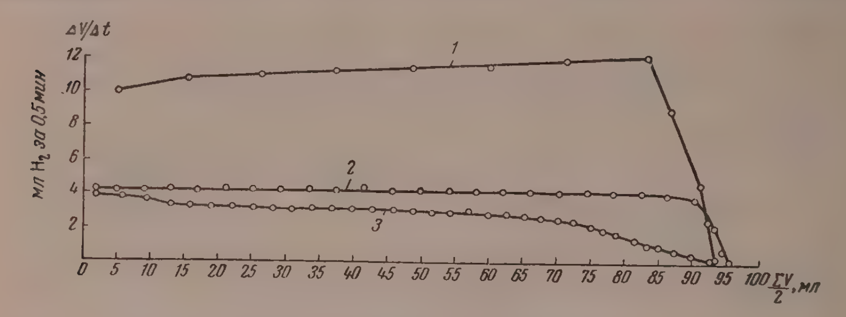
№ опыта	Гидрируемые соединения	Вес вещества в *г*	Расход водорода в *мл*: теорет.		Расход водорода в *мл*: фактич.	Продолжительность опыта в *мин*	Средняя скорость поглощения водорода в *мл*/0,5 *мин*	Степень гидрир. циклопентадиена в %	Качеств. реакция на циклопентадиен
	Катализатор Pd-чернь (0,1 *г*)								
1	Циклопентадиен	0,1275	99,8		98,7	15	11,4	—	-
2	Циклопентен	0,1277	49,3		49,8	10	5,2	—	—
3	Циклогексен	0,1587	49,5		47,6	13	3,8	—	
4	Толан	0,1708	49,0		47,3	10	4,7	—	—
5	Стирол	0,1950	47,9		45,5	9	5,6	—	—
6	Смесь циклопентадиена с циклогексеном	0,0623 0,1600	48,1 49,8	97,9	99,9	16	6,6	—	—
7	Смесь циклопентадиена с циклогексеном	0,1246 0,3200	96,3 99,7	196,0	49,1	—	—	102,0	Отриц.
8	Смесь циклопентадиена с толаном ****	0,0628 0,1673	48,7 48,1	96,8	92,9	18	6,3	—	-
9	Смесь циклопентадиена с толаном ****	0,0628 0,1673	48,7 48,1	96,8	42,7** 49,7***	—	—	175,2 204,0	Полож. Отриц.
10	Смесь циклопентадиена со стиролом	0,0637 0,1766	49,9 43,9	93,8	91,4	12	8,0	—	—
11	Смесь циклопентадиена со стиролом	0,0649 0,1805	50,9 45,1	96,0	55,0** 69,0***			216,2 271,0	Полож. Отриц.
	Катализатор Pt-чернь (0,044 *г*)								
12	Циклопентадиен *	0,1250	97,1		93,8	6	—	—	—
13	Циклопентен	0,2554	96,4		97,5	21	4,0	—	—
14	Октен-1	0,4332	99,2		93,8	30	3,0	—	—
15	Смесь циклопентадиена с циклопентеном	0,0625 0,1277	48,5 48,3	96,8	94,7	17	3,8	—	
16	Смесь циклопентадиена с циклопентеном	0,0625 0,1277	48,5 48,3	96,8	37,6	—	—	155,4	Полож.
17	Смесь циклопентадиена с октеном-1	0,0625 0,2166	48,5 49,6	98,1	94,4	26	3,2	—	—
18	Смесь циклопентадиена с октеном-1	0,0627 0,2166	48,6 49,4	98,0	38,0** 38,8***	—	—	156,6 160,0	Полож. Отриц.

* С 0,1 *г* Pt-черни.
** В первом параллельном опыте.
*** Во втором параллельном опыте.
**** В молярном отношении 1 : 1

Таким образом, в присутствии Pd-черни, как и со скелетным никелем, циклопентадиен в бинарных смесях с циклогексеном гидрируется избирательно. В бинарных смесях с толаном и стиролом циклопентадиен гидрируется неизбирательно.

Гидрирование отдельных компонентов смеси с Pt-чернью

Гидрирование в присутствии Pt-черни проводилось в 96%-ном этиловом спирте. Специальными опытами было установлено, что замена циклогексанового растворителя на спиртовый не оказывает влияния на избирательность действия катализатора в реакциях гидрирования. Результаты опытов приведены в таблице и на фиг. 3. Из кривой *1* видно, что в этиловом

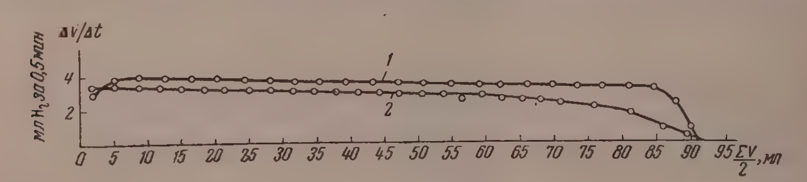


Фиг. 3. Гидрирование циклопентадиена *1*, циклопентена *2* и октена-1 *3* в 96%-ном этиловом спирте на Pt-черни

спирте циклопентадиен гидрируется с несколько возрастающей скоростью. Циклопентен и октен гидрируются с постоянной скоростью, причем первый — с большей, чем второй (кривые *2* и *3*, опыты № 13 и 14).

Гидрирование бинарных смесей на Pt-черни

Изучалось гидрирование бинарных смесей циклопентадиена с циклопентеном и октеном, взятых в молярном отношении 1 : 2. Результаты опытов приведены в таблице и изображены на фиг. 4. Из сравнения фиг. 3 и 4 видно, что скорость гидрирования смеси циклопентадиена с циклопентеном (кривая *1*) или с октеном (кривая *2*) не превышает скорости гидрирования



Фиг. 4. Гидрирование бинарных смесей циклопентадиена с циклопентеном *1* и октеном-1 *2* на Pt-черни в 96%-ном этиловом спирте

вания соответственно одного циклопентена или октена. Реакция протекает по нулевому порядку, и кинетические кривые не позволяют судить о последовательности гидрирования отдельных компонентов смеси. В параллельно проведенных опытах реакцией с гидрохиноном было установлено, что из смеси с октеном циклопентадиен исчез лишь после присоединения 160% водорода (опыт № 18). При гидрировании смеси с циклопентеном циклопентадиен еще обнаруживался в растворе после поглощения 37,6 *мл* водорода, что соответствует 155,4% водорода, требуемого для гидрирования в циклопентен (опыт № 16). Следовательно, при гидрировании бинарных смесей с циклопентеном и октеном на Pt-катализаторе, в отличие от Pd-черни и скелетного никеля, циклопентадиен гидрируется неизбирательно.

ВЫВОДЫ

1. Изучалась последовательность гидрирования циклопентадиена до циклопентена в бинарных смесях с непредельными углеводородами на Pd- и Pt-черни.

2. Найдено, что в присутствии Pd-черни, как и скелетного никеля, циклопентадиен избирательно гидрируется в бинарной смеси с циклогексеном и неизбирательно в смеси со стиролом. В смеси с толаном циклопентадиен гидрируется неизбирательно в присутствии Pd-черни, в отличие от скелетного никеля. В присутствии Pt-черни циклопентадиен в бинарных смесях с циклопентеном и октеном гидрируется неизбирательно.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
21.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1312.
2. Е. М. Терентьева и А. Ф. Платэ, Усп. хим. 20, 561 (1951).
3. Л. Фрейдлин и Б. Полковников, ДАН 112, № 1, 83 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

В. Д. КРЫЛОВ, Л. Х. ФРЕЙДЛИН и К. Г. РУДНЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ АКТИВНОСТЬЮ И ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Скелетный никелевый катализатор отличается рядом важных свойств от катализатора, получаемого восстановлением закиси никеля. Особенно следует отметить его высокую активность в реакциях гидрирования. Фишер и Мейер [1], Тейлор и Вейс [2] объясняли высокую активность скелетного никеля дефектностью его кристаллической решетки и валентной ненасыщенностью его атомов. Обри [3] и Поль [4] связывают активность этого катализатора с наличием в нем остаточного металлического алюминия, а Ипатьев [5] — с наличием окиси алюминия. Реней [6], Буго с сотрудниками [7] и Вандель [8] считают, что скелетный никель представляет собой гидрид. Однако при помощи рентгеновского анализа было установлено, что структура скелетного никеля полностью идентична структуре металлического никеля [9]. Кроме того, Фрейдлин с сотрудниками нашли, что водород в скелетном никеле химически неравноценен, тогда как в гидриде все атомы водорода должны быть равнозначными. Они показали, что часть сорбированного водорода включена в состав активных центров катализатора [10, 11], и вместе с никелем обуславливают его активность. Исследуя активность скелетного никеля, термически обезводороживаемого в вакууме, Смит с сотрудниками также пришли к аналогичному заключению [12]. Неравноценность водорода в скелетном никеле показана также потенциометрическим методом в работах Сокольского с сотрудниками [13].

В последние годы были разработаны новые методы приготовления никелевых катализаторов низкотемпературного гидрирования; найдено, что все они содержат значительные количества водорода [14]. Имеется основание предполагать, что эти катализаторы высокодисперсны, что обуславливает легкость взаимодействия их с водородом. Так, например, удельная поверхность скелетного никеля достигает 100 *м²/г* и более [15], а величина его частиц [16] составляет 40—80 Å, т. е. примерно в 10 раз меньше величины частиц никеля, полученного восстановлением его закиси водородом при 300—350°. Рубинштейн нашел, что имеется оптимум дисперсности, при котором металлические катализаторы обладают наибольшей активностью в реакциях гидро-дегидрогенизации [17].

Для никелевых катализаторов низкотемпературного гидрирования зависимость каталитической активности от дисперсности и дефектности решетки не изучалась. Известно, что интерференционные линии на рентгенограммах скелетного никеля очень сильно размыты. Это может быть вызвано малой величиной кристалликов (блоков когерентного рассеяния рентгеновских лучей) и искажениями кристаллической решетки. Ввиду того, что различными исследователями активность скелетного никеля связывалась с промотированием водородом и малой величиной кристалликов или с искажениями в них, необходимо было выяснить причины размытия

интерференционных линий на рентгенограммах скелетного никеля и попытаться установить наличие связи между тонкой кристаллической структурой* скелетного никеля и его активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее [18] было установлено, что термическая обработка скелетного никеля в струе азота при температурах ниже 400° не изменяет его каталитической активности. Можно предположить, что в данном случае физическая структура катализатора, несмотря на достаточно высокую температуру отжига, не претерпевает значительных изменений. Для проверки этого предположения, а также для выяснения причин размытия интерференционных линий на рентгенограммах порошков скелетного никеля нами было проведено рентгенографическое изучение тонкой кристаллической структуры скелетного никеля как исходного, так и подвергнутого отжигу.

Исследование проводилось методом гармонического анализа профилей интерференционных линий рентгенограмм [19, 20]. Известно, что расширение линий на рентгенограммах вызывается не только свойствами образца (величиной кристалликов и искажений),но и так называемым «инструментальным эффектом», т. е. величиной щели диафрагмы рентгеновской камеры, расходимостью рентгеновского луча, формой образца и т. д.

Суммарное расширение линий на рентгенограмме связано с расширениями «инструментальным» и происходящим из-за свойств образца следующим соотношением:

$$h(x)=\int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(y)\,g(x-y)\,dy, \tag{1}$$

где $h(x)$ — экспериментальная кривая распределения интенсивности по ширине линии; $g(x)$ — распределение интенсивности по ширине линий, обусловленное инструментальным эффектом; $f(x)$ — распределение интенсивности по ширине линии, размытой в силу свойств образца.

Распределение $h(x)$ и $g(x)$ получают при фотометрировании рентгенограмм исследуемого образца и образца, у которого ширина линии обусловлена только «инструментальным» эффектом.

Пусть x — переменная по ширине линии — лежит внутри интервала $-\alpha/2<x<+\alpha/2$, а вне этого интервала $h(x)$ и $g(x)$ равны 0, т. е. интенсивность спадает до фона рентгенограммы. Внутри этой области $h(x)$, $g(x)$ и $f(x)$ могут быть разложены в ряд Фурье

$$\begin{aligned} h(x) &= \sum_{-\infty}^{+\infty} H(t)e^{-2\pi i\frac{xt}{\alpha}}; \\ g(x) &= \sum_{-\infty}^{+\infty} G(t)e^{-2\pi i\frac{xt}{\alpha}}; \\ f(x) &= \sum_{-\infty}^{+\infty} F(t)e^{-2\pi i\frac{xt}{\alpha}}, \end{aligned} \tag{2}$$

где $t=0,\ \pm1,\ \pm2$ и т. д., а $H(t)$, $G(t)$ и $F(t)$ — комплексные амплитуды, определяемые из соотношений типа

$$H(t)=\frac{1}{\alpha}\sum_{-\alpha/2}^{+\alpha/2} h(x)\,e^{-2\pi i\frac{xt}{\alpha}}.$$

---

* Под «тонкой кристаллической структурой» подразумеваются размеры первичных кристалликов и искажения кристаллической решетки.

Подставив выражения для $h(x)$, $g(x)$ и $f(x)$ из (2) в (1), можно получить соотношение, связывающее эти три комплексные амплитуды:

$$F(t) = \frac{1}{\alpha}\frac{H(t)}{G(t)}.$$

Отделяя действительную и мнимые части, получим:

$$A_t = \alpha F_t^{\partial} = \frac{H^{\partial}G^{\partial} + H^{м}G^{м}}{(G^{\partial})^2 + (G^{м})^2} \quad B_t = \alpha F_t^{м} = \frac{H^{м}G^{\partial} - H^{\partial}G^{м}}{(G^{\partial})^2 + (G^{м})^2}. \tag{3}$$

Действительные и мнимые значения $H(t)$ и $G(t)$ можно вычислить при помощи специальных табличек-штрипсов и, используя уравнение (3), найти действительные и мнимые части $F(t)$, определяя тем самым $f(x)$ — кривую распределения интенсивности по ширине линии, расширенной за счет свойств образца

$$f(x) = \sum_t F^{\partial}(t)\cos 2\pi x\frac{t}{\alpha} + \sum_t F^{м}(t)\sin 2\pi x\frac{t}{\alpha}. \tag{4}$$

В этом выражении (4) коэффициенты $F(t)$ вычислены без видимой связи с физической структурой образца. Однако, исходя из теории рассеяния рентгеновских лучей на малых и искаженных кристаллах, в выводах которой используется понятие обратной решетки (отражающей плоскости $[hkl]$ решетки соответствует узел $[hkl]$ в обратной решетке, размывающийся в случае малых и искаженных кристаллов), можно показать, что распределение интенсивности в этом случае тоже может быть представлено в виде ряда Фурье, коэффициенты которого имеют уже определенный физический смысл:

$$I(w) = \sum_n A_n \cos 2\pi nw + \sum_n B_n \sin 2\pi nw, \tag{5}$$

здесь w — переменная вдоль узловой прямой обратной решетки; A_n и B_n — являются коэффициентами разложения функции $I(w)$ в ряд Фурье. Можно показать, что A_n и B_n в случае малых и искаженных кристалликов определяются выражениями

$$\begin{aligned} A_n &= A_n^{Д}\,\overline{\cdot\cos 2\pi w Z_n} \\ B_n &= -A_n^{Д}\,\overline{\cdot\sin 2\pi w Z_n}, \end{aligned} \tag{6}$$

здесь Z_n — относительное смещение элементарных ячеек, характеризующее напряжение в кристаллической решетке; коэффициент $A_n^{Д}$ характеризует размеры кристалликов.

Таким образом, в случае отсутствия искажений в решетке ($Z_n = 0$ и $B_n = 0$), коэффициенты Фурье функции $I(w)$ связаны с величиной кристалликов, в случае же больших кристалликов ($A_n^{Д} = 1$) и наличия искажений в них ($Z_n \neq 0$) коэффициенты Фурье характеризуют величину этих искажений. Если расширение линий происходит под действием обоих факторов, то коэффициенты Фурье, как это видно из уравнения (6), являются произведением коэффициентов, учитывающих каждый эффект отдельно

$$A_n = A_n^{Д} A_n^{И}. \tag{7}$$

Выражения для $f(x)$ и $I(w)$ имеют идентичный вид, так что коэффициенты A_n и B_n вычисляются непосредственно по уравнениям (3).

Переход от величины t к величине n производится путем замены экспериментально выбранного интервала разложения $-\alpha/2 < x < \alpha/2$ к

разложению в интервале от $-\frac{1}{2}$ до $+\frac{1}{2}$, в котором изменяется переменная обратной решетки. При такой замене интервала разложения изменение абсолютной величины коэффициентов A_n сравнительно с A_t не принимается во внимание в силу условия нормировки [1]. Величина n в данном разложении $I(w)$ в ряд Фурье определяет количество элементарных ячеек в кристаллике вдоль нормали к отражающей плоскости.

Если относительные смещения элементарных ячеек $\overline{Z}_n$ невелики или следуют распределению Гаусса, то:

$$A_n^{И} = \overline{\cos 2\pi l Z_n} = e^{-2\pi l_0^2 \overline{Z}_n^2}. \qquad (8)$$

В этом выражении переменная w заменена ее максимальным значением l_0, равным:

$$l_0^2 = (h^2 + k^2 + l^2)\left(\frac{a_3}{a_0}\right)^2,$$

где a_3 — период ячейки вдоль нормали к отражающей плоскости; a_0 — период элементарной ячейки.

Если «колонка» из n элементарных ячеек имеет длину $L = na_3$, то относительная деформация равна $\Delta L = a_3 Z_n$ и величина ее определяется из уравнения (8).

В случае наличия в образце микронапряжений $Z_n = Z_{-n}$, т. е. если сжатие и растяжение решетки равновероятны, коэффициенты $B_n = 0$ и раздельное определение $A_n^{Д}$ и $A_n^{И}$ из уравнения (6) не представляются возможными. Однако, используя отражения разных порядков и учитывая, что:

$$\ln A_n = \ln A_n^{Д} - 2\pi l_0^2 \overline{Z}_n^2,$$

можно построить зависимость $\ln A_n(l_0^2)$, которая при $l_0 = 0$ дает значения $\ln A_n^{Д}$ и тем самым определяет величины $A_n^{Д}$ и $A_n^{И} = A_n / A_n^{Д}$. Величина кристалликов $L = na_3$ в направлении нормали к отражающей плоскости определяется точкой пересечения касательной $\left.\frac{dA_n}{dn}\right|_{n=0}$ с осью абсцисс, на которой могут быть отложены непосредственно значения L.

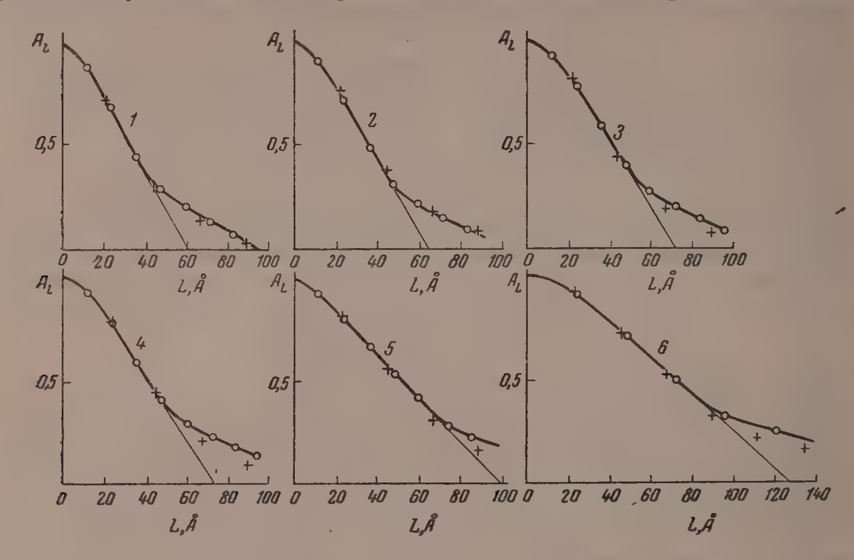
Из теории данного метода следует, что форма кривой $A_n(n)$ указывает, с каким эффектом в конкретном случае мы имеем дело. Так, в случае равенства $\frac{dA_n}{dn}$ для $n = 0$ и 2—3 последующих его значений (т. е. касательная к кривой $A_n(n)$ в точке $n = 0$ совпадает с кривой на некотором ее участке) при условии, что $\left.\frac{dA_n}{dn}\right|_{n=0} \neq 0$, расширение линии обусловлено только малой величиной кристаллов. В случае же наличия только искажения

$$\left.\frac{dA_n}{dn}\right|_{n=0} = 0.$$

Невыполнение ни одного из этих условий указывает на то, что линии расширены действием обоих эффектов: малой величиной кристалликов и искажениями в них.

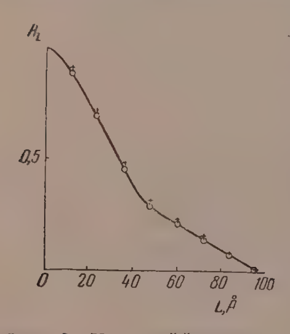
Описанным выше способом нами исследовались образцы скелетного никелевого катализатора, отожженные в атмосфере азота на 300° в течение 2, 4 и 8 *ч* и на 450 и 570° в течение 2 *ч*. Исследовались также образцы исходного скелетного никеля, полученного выщелачиванием соединения Ni_2Al_3 20%-ной щелочью в течение 2 *ч* при 105°, и скелетного никеля, обезводороженного бензохиноном. Образцы для рентгеновской съемки готовились набиванием влажного порошка никеля в капилляр из цапон-

лака с внутренним диаметром 0,3 *мм*. Съемка проводилась на Со-излучении в обычной порошковой камере с диаметром барабана 57,3 *мм*. Рентгенограммы получали на односторонней позитивной мелкозернистой пленке



Фиг. 1. Кривые хода коэффициентов Фурье [○— $A_L^{(111)}(L)$, + — $A_L^{(222)}(L)$] для образцов скелетного никеля, приведенных в табл. 1: *1* — исходный образец; *2* — *4* —отожженные образцы при 300° (2,4 и 8 *ч*); *5* и *6*— отожженные образцы при 450 и 570°

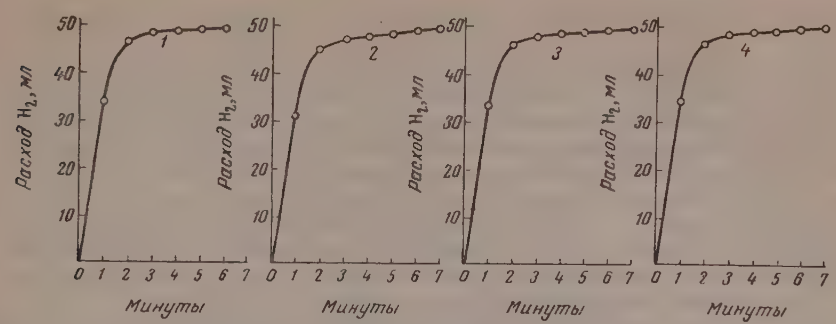
«МЗ», дающей при фотометрировании рентгенограмм малый эффект «пилы». Фотометрирование проводилось на регистрирующем микрофотометре МФ-4, фотометрировались линии (111) и (222) с двух половин рентгенограммы. Эталоном для определения «инструментального» эффекта служил порошок электролитического никеля, отожженный в вакууме на 750°. Для подсчета коэффициентов Фурье использовались штрипсы с интервалом суммирования, разбитым на 48 частей.



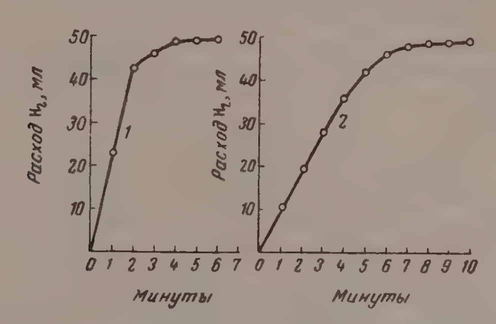
Фиг. 2. Ход коэффициентов Фурье $A_L^{(111)}(L)$ для исходного (○) и обезводороженного (+) образцов

На фиг. 1 приведены кривые $A_L^{(111)}(L)$ и $A_L^{(222)}(L)$, рассчитанные для исследованных образцов скелетного никеля. Коэффициенты B_n в нашем случае были близки 0. Размеры кристалликов, определенные по прямолинейному участку кривых $A_L(L)$, приведены в таблице. На фиг. 2 приведены кривые $A_L^{(111)}(L)$ для скелетного никеля, исходного и обезводороженного бензохиноном.

Для исследования влияния отжига на активность скелетного никелевого катализатора применялся тот же образец катализатора, изменение тонкой кристаллической структуры которого при отжиге изучалось в предыдущих исследованиях. В каждом опыте применялась новая порция катализатора (1 *г*). Отжиг проводился в струе азота. Активность катализатора условно характеризовалась наклоном кинетической кривой (*K*) поглощения водорода во времени при гидрировании 0,25 *г* винилфенилового эфира при 20° в 10 *мл* этилового спирта (96%). Гидрирование эфира проводилось при сильном встряхивании, обеспечивающем протекание реак-



Фиг. 3. Активность образцов скелетного никеля: *1* — исходного; *2* — *4* — отожженных при 300°



Фиг. 4. Активность образцов скелетного никеля, отожженных *1*—при 450° и *2*—при 570°

ции в кинетической области. До внесения эфира катализатор промывался 10 *мл* спирта и донасыщался водородом в условиях реакции.

В таблице приведены данные о влиянии условий отжига на активность катализатора. Как видно из фиг. 3 (кривые *2*, *3*, *4*), отжиг катализатора в течение 2, 4 и даже 8 *ч* при 300° не изменяет его активности. Скорость реакции с этими катализаторами не отличается от скорости реакции с исходным неотожженным образцом (фиг. 3, кривая *1*). Активность катализатора после отжига в течение 2 *ч* при 450° снизилась примерно до 60% первоначальной (фиг. 4, кривая *1*). Еще сильнее снизилась активность катализатора после его отжига в течение 2 *ч* при 570°. В этом случае активность катализатора составляла 25% первоначальной (фиг. 4, кривая *2*).

Таблица

№ опыта	Условия прокаливания: температура в °С	Условия прокаливания: продолжительность в часах	Активность катализатора (*K*)	Размеры кристалликов катализатора в Å
1	Исходный никель		35	60
2	300	2	35	67
3	300	4	35	72
4	300	8	35	75
5	450	2	21	100
6	570	2	9	127

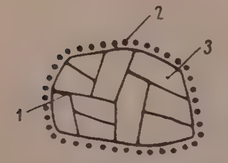
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как видно из фиг. 1, кривые $A_L^{(111)}(L)$ и $A_L^{(222)}(L)$ для всех изученных образцов совпадают. Это указывает на то, что в выражении для коэффициентов Фурье, определяемом равенством (7), отсутствует коэффициент $A_L^{И} = e^{-2\pi l_0^2 z_n^2}$, зависящий от порядка отражения l_0 и характеризующий искажение решетки. В силу этого можно предположить, что размытие линий на рентгенограммах скелетных никелевых катализаторов обуславливается

в основном малой величиной кристалликов, хотя имеется тенденция к отклонению от условия равенства производных $\frac{d\ A_n}{dn}$ для нулевого и последующих значений n. Такое отклонение от ожидаемого хода кривой $A_n(n)$, может быть вызвано локальной потерей упорядоченного расположения атомов в решетке. Однако нельзя еще однозначно указать на отсутствие связи между искажениями кристаллической решетки скелетного никеля и его каталитической активностью. Для этого необходимо изучить также искажения, связанные со статической неодинаковостью величины расстояний между атомами в решетке, которые вызывают эффект уменьшения интегральной интенсивности линий рентгенограмм. Наличие таких напряжений в скелетном никеле вполне вероятно.

Из таблицы и фиг. 1 видно, что при отжиге порошка скелетного никеля в течение 2, 4 и 8 *ч* при 300° величина кристалликов не испытывает значительных изменений по сравнению с величиной кристалликов исходного образца. Отжиг скелетного никеля в течение 2 *ч* при 450 и 570° приводит к увеличению размеров кристалликов соответственно в 1,7 и 2,1 раза. В полном согласии с этим находятся данные по активности катализаторов, степень которой не изменяется при отжиге на 300°, а при отжиге на 450 и 570° уменьшается в 1,7 и 4 раза соответственно. Сопоставление активности скелетного никелевого катализатора и размеров кристалликов отчетливо показывает наличие взаимосвязи физической структуры катализатора с его активностью. Эта связь подтверждается и на примере скелетного никеля, регенерированного после его обезводороживания химическим методом [21]. Активность такого никеля полностью восстанавливается обработкой водородом при 300°, так как в этих условиях не происходит значительных изменений в физической структуре катализатора. Активность катализатора, подвергнутого отжигу при более высокой температуре 450 и 570° и затем обработанного водородом, восстанавливается не полностью, ввиду изменения его физической структуры.

Как и следовало ожидать, кривые $A_L(L)$ (фиг. 2) для исходного скелетного никеля и для никеля, обезводороженного бензохиноном, совпадают в пределах ошибки опыта. Совпадение этих кривых подтверждает предположение о неизменности физической структуры катализатора при удалении водорода, связанного с его активными центрами. Химическая неравноценность водорода, вероятно, обуславливается различным распределением его в скелетном никеле. Можно предположить, что водород, входящий в состав активных центров, располагается в процессе формирования кристалликов никеля не в междоузлиях кристаллической решетки (т. е. не образует твердого раствора с никелем), а на граничных поверхностях кристалликов, образующих частицу порошка скелетного никеля (фиг.5). Ввиду



Фиг. 5. Схема распределения водорода в частице скелетного никеля: *1* — межкристаллитный водород; *2* — поверхностно-адсорбированный водород; *3* — первичный кристаллик скелетного никеля

малой величины кристалликов, внутренняя межкристаллитная поверхность должна быть весьма развита, в силу чего, как это было ранее определено [22], количество водорода, связанного с активными центрами катализатора, должно быть значительным. Возможно, что такая межкристаллическая прослойка из водорода, а также вероятное наличие вакантных мест в узлах кристаллической решетки препятствуют рекристаллизации скелетного никеля, несмотря на значительную температуру его отжига.

В обработке данных рентгеновского анализа принимала участие В. С. Котова.

ВЫВОДЫ

1. Проведен гармонический анализ профилей интерференционных линий рентгенограмм образцов скелетного никелевого катализатора, подвергнутых термической обработке, а также исходного и обезводороженного скелетного никеля. Показано, что размытие интерференционных линий на рентгенограммах скелетных никелевых катализаторов обуславливается малой величиной кристалликов (блоков когерентного рассеяния рентгеновских лучей).

2. Установлено наличие взаимосвязи между изменением величины кристалликов скелетного никеля в процессе отжига и его каталитической активностью. При отжиге порошка скелетного никеля, вплоть до 570°, сохраняются достаточно высокая активность и дисперсность катализатора.

3. Предложена схема распределения водорода в скелетном никелевом катализаторе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Fischer, K. Meyer, Ber. **67**, 253 (1934).
2. A. Taylor, J. Weiss, Nature 141, № 3580, 1055 (1955).
3. J. Aubry, Bull. Soc. Chim. № 5, 1333 (1938).
4. R. Paul, Bull. Soc. Chim. № 7, 296 (1940).
5. В. Ипатьев, H. Pines, J. Am. Chem. Soc. **72**, 5320 (1950).
6. M. Raney, Ind. Eng. Chem. **32**, 1199 (1940).
7. J. Bougault, Bull. Soc. chim. **5**, № 5, 1699 (1938).
8. C. Vandael, Ind. Chim. Belg. **17**, 581 (1952).
9. Г. Г. Уразов, Л. М. Кефели и С. Л. Лельчук, ДАН **55**, 745 (1947).
10. Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова, ДАН **74**, 955 (1950).
11. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, ДАН **91**, 569, 1349 (1953).
12. H. A. Smith, A. J. Chadwell, S. S. Kirslis, J. Phys. Chem. 59 (IX), 820 (1955).
13. Д. В. Сокольский и В. А. Друзь, ДАН **73**, 949 (1950); Д. В. Сокольский и С. Т. Безверхова, Уч. зап. Казах. Гос. ун-та им Кирова. Химия **14**, 49 (1952).
14. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности. Доклады к Всесоюзному совещанию, 1955, стр. 557.
15. G. Reinacker, Z. anorg. Chem. **279**, 59 (1955).
16. G. Dupont, P. Piganiol, Bull. Soc. chim **6**, 322 (1939).
17. А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН **1938**, 815; Усп. хим. **21**, 1287 (1952).
18. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 1111.
19. A. R. Stockes, Proc. Phys. Soc. **56**, 174 (1949).
20. B. E. Warren, B. Z. Averbach, J. Appl. Phys. **21**, 595 (1950); **23**, 497; 1059 (1952).
21. Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, ДАН **91**, 1349 (1953).
22. Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова, ДАН **74**, 955 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

Г. В. БЫКОВ

ОПЫТ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

СООБЩЕНИЕ 3. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЗАРЯДЫ СВЯЗЕЙ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ. МЕХАНИЗМ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ

Термодинамический (энергетический) и кинетический факторы органических реакций. Каждое органическое соединение способно, как правило, реагировать с другими органическими или неорганическими веществами в нескольких направлениях и давать различные продукты реакции. Наибольший выход будет того продукта или, иными словами, та реакция будет идти преимущественно, которым при данных условиях в наибольшей степени благоприятствуют термодинамический и кинетический факторы или, точнее, равнодействующая этих факторов, так как их влияние может быть противоположным.

Зависимость константы равновесия K данной реакции при постоянных температуре и давлении от термодинамического фактора выражается известным уравнением

$$-RT\ln K = \Delta H - T\Delta S. \qquad (1)$$

Правая часть уравнения (1) представляет собой разность между энергетическим и энтропийным факторами реакции. При комнатной и вообще при низких температурах преобладающее значение имеет энергетический фактор*, и, чтобы не усложнять задачи, мы ограничимся лишь установлением зависимости между этим фактором и распределением электронных зарядов по связям в молекулах. То, что мы называем энергетическим фактором, представляет собой тепловой эффект реакции — изменение энтальпии в результате реакции. Наиболее благоприятно в энергетическом отношении такое направление реакции, при котором происходит максимальное уменьшение энтальпии, когда, иными словами, тепловой эффект реакции — максимален. Следовательно, из нескольких направлений, приводящих к образованию изомерных соединений, энергетический фактор будет наиболее благоприятен для получения изомера с наибольшей теплотой образования.

Как видно из табл. 4 сообщения 1 [2], в разветвленных углеводородах суммарный σ-электронный заряд связей С — С всегда меньше, а связей С — Н всегда больше, чем в нормальных углеводородах. Общее число σ-электронов в углеводородах C_nH_{2n+2} равно $6n + 2$, тогда

$$\sum A^{\sigma}_{CC} = 6n + 2 - \sum A^{\sigma}_{CH}. \qquad (2)$$

Подставим ΣA^{σ}_{CC} из формулы (2) в полученное ранее [2] уравнение (3)**

* Этот вопрос как раз в интересующем нас отношении недавно рассмотрен Киреевым [1].

** Напомним, что ΣA — суммарные электронные заряды связей, соответствующих индексам; Δ^h — удельные электронные энергии; $H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ — теплота элементизации углеводорода и L_H — теплота атомизации водорода.

$$\Delta_{CC}^{h\sigma}\Sigma A_{CC}^{\sigma} + \Delta_{CH}^{h\sigma}\Sigma A_{CH}^{\sigma} = H_{C_nH_{2n+2}}^{эл} + (2n+2)\,L_H + 4n\Delta_{CC}^{h\sigma} \qquad (3)$$

после преобразований имеем:

$$(\Delta_{CH}^{h\sigma} - \Delta_{CC}^{h\sigma})\,\Sigma A_{CH}^{\sigma} = H_{C_nH_{2n+2}}^{эл} + (2n+2)\,(L_H - \Delta_{CC}^{h\sigma}). \qquad (4)$$

Так как $\Delta_{CH}^{h\sigma} > \Delta_{CC}^{h\sigma}$, а $\Delta_{CH}^{h\sigma} - \Delta_{CC}^{h\sigma} = \text{const}$ и $L_H - \Delta_{CC}^{h\sigma} = \text{const}$, можно сделать вывод, что теплота образования будет больше для того изомерного углеводорода, который обладает бóльшим суммарным σ-электронным зарядом связей С—Н.

Аналогичным образом в соответствии с уравнением (4) сообщения 2 [3] можно показать, что этот вывод будет распространяться и на непредельные углеводороды. Он относится также и к производным углеводородов, когда водород замещен каким-нибудь атомом X, энергия связи которого с углеродом меньше энергии соответствующей связи С — Н. Таким образом, X может быть металлом, N, O, S, Cl, Br, J, но не F. Наш вывод можно, следовательно, обобщить таким образом: из нескольких изомеров, получение которых возможно из данных реагентов, энергетически наиболее благоприятно получение изомера с максимальным суммарным σ-электронным зарядом связей С — Н (положение I).

Для энергетического фактора имеют значение только энтальпии начальных и конечных продуктов реакции, но не ее механизм. Наоборот, для кинетического фактора важно, каким путем осуществляется процесс. При прочих равных условиях наибольший выход будет давать реакция, идущая с наибольшей скоростью. Характеристикой последней служит константа скорости реакции k. Уравнение Аррениуса

$$k = ae^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \qquad (5)$$

показывает, что константа скорости зависит от энергии активации ε, температуры T и предэкспоненциального множителя a. Так как мы рассматриваем конкурирующие или аналогичные реакции, протекающие при одной и той же температуре, последняя нас интересовать не будет. Можно, хотя и с меньшим правом, пренебречь, что часто и делается, изменением от реакции к реакции множителя a и считать, что скорость реакции определяется главным образом энергией активации.

Рассмотрим связь между энергией активации и электронным строением молекул на примере реакций электрофильного и радикального замещения, которые могут идти двумя путями. Первый путь состоит в образовании переходного комплекса X...C...H (с тремя связями у атома C). Энергию активации ε в известном приближении можно представить [4] как сумму ε_{CX} — энергии, необходимой для преодоления отталкивания X от атома углерода и его окружения, и ε_{CH} — некоторой монотонной функции энергии связи С — Н

$$\varepsilon = \varepsilon_{CX} + \varepsilon_{CH}. \qquad (6)$$

Если сравниваемые углеродные атомы, у которых может произойти замена связи С — Н на связь С — X, соединены с атомами, близкими по электроотрицательностям, то ε_{CX} таких реакций будут иметь приблизительно одинаковое значение и различие в энергиях активации будет определяться главным образом ε_{CH}. Второй путь заключается в предварительной диссоциации связи С — Н, тогда энергия активации будет равна энергии диссоциации связи, которую также можно рассматривать как некоторую монотонную функцию энергии связи. Очевидно, что ε_{CH} в уравнении (6) и энергия диссоциации будут тем больше, чем больше энергия

связи С — Н, чем больше ее σ-электронный заряд. В обоих случаях из конкурирующих реакций, возможных между данными реагентами, наибольшей скоростью будет обладать реакция замещения по связи С — Н с наименьшим σ-электронным зарядом (положение II). Это положение справедливо для электрофильных и радикальных реакций замещения, для нуклеофильного замещения картина должна быть обратной.

Реакциям замещения, протекающим по второму пути, в большой степени аналогичны реакции отщепления, и поэтому относительно них можно сформулировать правило, что из возможных вариантов при отщеплении водорода происходит разрыв связи С — Н с наименьшим σ-электронным зарядом (положение III).

Сформулированные положения о зависимости тепловых эффектов и скоростей реакций от электронных зарядов связей позволяют дать качественное объяснение целому ряду экспериментальных закономерностей.

Эмпирические правила органической химии. Положение I распространяется на многие правила, которые были сформулированы химиками-органиками в качестве обобщения изучавшихся ими процессов. Так, из него непосредственно следует правило Флавицкого (1875 г.) для реакций изомеризации, согласно которому эти реакции идут в сторону накопления метильных групп*.

Согласно правилу Зайцева (1875 г.), при отщеплении галогеноводородных кислот от галогенопроизводных с галогеном уходит водород от наименее гидрогенизированного из соседних к галогену атомов углерода, т. е. рвется связь С — Н с наименьшим σ-электронным зарядом (см. положение III). При этом, согласно с положением I, образуется соединение с максимальным суммарным зарядом связей С — Н. Как выяснилось позднее, водород при таких реакциях в первый момент может иногда отщепляться и от более гидрогенизированного углерода, но затем происходит изомеризация, согласно правилу Флавицкого.

Полностью соответствует положениям I и II правило Марковникова (1869 г.), согласно которому в предельных углеводородах легче всего подвергаются замещению водородные атомы при наименее гидрогенизированных углеродах. Однако хлорирование хлорпроизводных, которое, согласно другому правилу Марковникова (1868 г.), должно приводить к накоплению атомов галогена при одном и том же углероде, в действительности чаще идет не так [5], хотя, казалось бы, оно соответствует положениям I и II. Очевидно, что здесь основную роль играет отталкивательная доля энергии активации ε_{CX}, которая, конечно, больше при таком направлении хлорирования.

Благодаря повышенной электроотрицательности карбоксильного углерода в карбоновых кислотах наименьшим σ-электронным зарядом должны обладать связи С — Н при α-углеродном атоме. И действительно, окисление и хлорирование направляется в α-положение, на что также было указано Марковниковым (1868 г.). Марковниковым было в то же время сформулировано правило об отщеплении, при окислении кислот, карбоксильного углерода в виде CO_2. Очевидно, что когда во время окисления происходит замещение водорода при α-углеродном атоме на кислород, связь C_α — CO_2H, к которой уже примыкают три связи С—О (будь это α-окси- или α-кетокислота) имеет настолько малый электронный заряд, что легко разрывается. Такое же объяснение применимо к большинству реакций расщепления по связям С — С, в том числе к окислению по кратным связям

* Возможности исключения рассмотрены в упомянутой статье Киреева. Причина их заключается в том, что в некоторых случаях нельзя пренебречь энтропийным фактором в уравнении (1), как это было сделано при выводе положения I.

и к разрыву связей C — C при исчерпывающем хлорировании высших парафинов.

Реакции электрофильного присоединения к непредельным углеводородам типа

$$CH_3 — C^{\pi}H — C^{\pi}H_2 + HX \rightarrow CH_3 — CHX — CH_3,$$

идущие по правилу Марковникова (1869 г.), полностью подчиняются положению I. Каблуков еще в 1881 г. объяснил это правило тем, что образование бромистого изопропила энергетически выгоднее, чем бромистого нормального пропила, а теперь мы можем, следовательно, ответить и на вопрос, почему именно оно энергетически выгодно.

Рассмотренные правила сформулированы были для «нормальных» условий: не слишком высоких температур, отсутствия катализаторов и т. п., хотя нет сомнения, что можно выявить зависимость между распределением электронных зарядов по связям в молекулах реагентов и протеканием реакций при усложненных условиях. Забегать вперед в этом вопросе, однако, вряд ли целесообразно. Мы ограничимся констатацией того, что рассмотренные правила вытекают из положений I—III, и перейдем к обсуждению других примеров.

Металлирование углеводородов*. Алкалированные углеводороды обладают солеобразным характером. Но существуют ли в них ковалентные связи углерод — металл или карбанион,— все равно, согласно положению I, замещение, которое приводит к их образованию, выгодно при наиболее гидрогенизированном углеродном атоме. В самом деле, металлы обладают электроотрицательностью меньше единицы (электроотрицательность щелочных металлов колеблется в пределах от 0,3 у цезия до 0,4—0,5 у лития по водородной шкале [7]), и поэтому при таком направлении замещения происходит увеличение σ-электронных зарядов наибольшего числа связей C — H. С точки зрения кинетического фактора, т. е. положения II, металлирование как электрофильное замещение легче всего должно идти по связи C — H, обладающей наименьшим σ-электронным зарядом. Таким образом, например в толуоле, согласно положениям I и II, замещение должно быть направлено в метильную группу. В этилбензоле энергетический фактор должен направлять металлирование в метильную группу, т. е. в β-положение к ядру, тогда как кинетический фактор направляет в метиленовую группу, т. е. в α-положение к ядру. В действительности металлирование этилбензола идет в α-положение, но оно энергетически не так выгодно и поэтому проходит не так легко, как в толуоле. Вообще, как правило, влияние кинетического фактора в подобных реакциях оказывается доминирующим.

По убывающей способности к металлированию (или, что то же, по убывающей кислотности) можно составить несколько рядов:

Трифенилметан > дифенилметан > толуол

Эта последовательность отвечает положению II.

Циклопентадиен > инден > флуорен > дифенилметан

Из этой последовательности можно заключить, что электроотрицательность этиленового углерода выше, чем бензольного**.

Ацетилен > этилен > этан

Такая последовательность подчиняется положению II, так как σ-электрон-

* Фактический материал этого раздела заимствован из обзорной статьи Шатенштейна [6].

** Мы не можем вдаваться в подробности, необходимые для объяснения этого вывода. Отметим только, что изменение электроотрицательностей в непредельных соединениях происходит несколько иначе, чем в предельных.

ные заряды связей С — Н, а следовательно и энергии связей в этих соединениях, в том же направлении возрастают

Изобутилен > пропилен > этилен

В первых двух соединениях металлирование направлено в метильные группы, что отвечает положению I, так как σ-электронные заряды связей С — Н и C^{π} — Н близки друг к другу.

О склонности предельных углеводородов образовывать алкалипроизводные судят косвенно по тому, с какой легкостью различные алкалиалкилы металлируют одно и то же вещество. Склонность к деметаллированию уменьшается в ряду

Трет. бутил- > изопропил- > бутил- > метиллитий

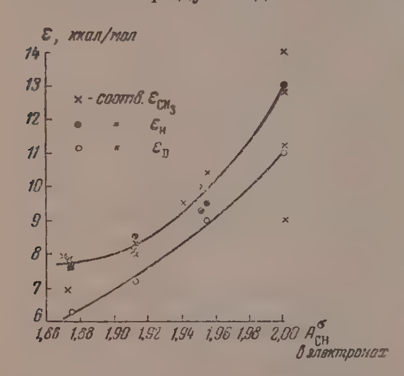
Эта закономерность подчиняется положению II: в том же направлении увеличивается σ-электронный заряд связей С — Li.

Атомные и радикальные реакции обмена. Нейман, Миллер и Шаповалов [8] сделали несколько обобщений для атомной реакции изотопного обмена

$$R\overset{*}{J} + J \rightarrow RJ + \overset{*}{J}.$$

Так как тепловой эффект реакции равен нулю, следует рассмотреть лишь влияние кинетического фактора — положение II.

В ряду CH_3J, CH_2J_2, CHJ_3 скорость изотопного обмена быстро возрастает от йодистого метила к йодоформу, и это, очевидно, надо связать с тем, что σ-электронный заряд, а следовательно, и прочность связей С—J в этом же ряду падает. Так как электроотрицательность углерода выше, чем водорода, в ряду CH_3J, CH_3CH_2J, $(CH_3)_2CHJ$ σ-электронный заряд связи С — J должен уменьшаться, а скорость изотопного обмена возрастать. Этот вывод совпадает с выводом авторов. Точно такое же объяснение получает и наблюдение авторов, что скорость изотопного обмена в йодистом изопропиле выше, чем в йодистом нормальном пропиле.



Зависимость энергий активации от σ-электронных зарядов связей. Верхняя кривая — общая для реакций с $CH_3\cdot$ и $H\cdot$, нижняя — относится к реакциям с $D\cdot$

Авторы сопоставляют скорости реакций с уменьшением энергии соответствующих связей, но мы можем пойти дальше и установить зависимость между скоростью реакции и зарядами связей, от которых зависят энергии связей и которые, в свою очередь, определяются электроотрицательностями атомов.

До сих пор мы ограничивались лишь закономерностями качественного характера, однако возможна и количественная трактовка зависимости между скоростью реакций и зарядами связей. Покажем эту возможность на примере реакций

$$CH_3\bullet + RH \rightarrow CH_4 + R\bullet$$

$$H\bullet + RH \rightarrow H_2 + R\bullet$$

$$D\bullet + RH \rightarrow HD + R\bullet$$

Согласно положению II, энергия активации этих реакций должна возрастать с возрастанием σ-электронного заряда той связи, которая разры-

вается во время реакции. В большинстве случаев молекула RH содержит связи C — H с различными σ-электронными зарядами — при реакции разрывается связь с наименьшим зарядом. Что между зарядом связи и энергией активации приведенных реакций существует определенная зависимость, видно из таблицы; еще яснее ее показывает график, позволяющий по рассчитанному значению A^{σ}_{CH} определять энергии активации.

Таблица

σ-Электронные заряды связей и энергии активации *

R	E			A^{σ}_{CH}	ε_{CH_3}	ε_H	ε_D
$\dot{C}H_3$	1	1	1	2	11,2**(?)	13	11
$CH_3\dot{C}H_2$	1	1	1,190	1,955	10,4	9,5	9
$(CH_3)_2\dot{C}H$	1	1,190	1,190	1,913	8	8,5	7,2
$CH_3\dot{C}HCH_2CH_3$	1	1,190	1,192	1,913	8,3	—	—
$(CH_3)_3\dot{C}$	1,191	1,191	1,191	1,875	7,6	7,6	6,3
$CH_3CH_2\dot{C}HCH_2CH_3$	1	1,192	1,192	1,912	8,1	—	—
$(CH_3)_3C\dot{C}H_2$	1	1	1,203	1,952	10,0	9,3	—
$(CH_3)_2\dot{C}CH(CH_3)_2$	1,191	1,191	1,202	1,873	7,8;6,9(?)	—	—
$(CH_3)_3CC(CH_3)_2\dot{C}H_2$	1	1	1,253	1,941	9,5	—	—
$(CH_3)_2CHCH(CH_3)\dot{C}(CH_3)_2$	1,191	1,191	1,211	1,871	7,9	—	—
или ***							
$(CH_3)_2CH\dot{C}(CH_3)CH(CH_3)_2$	1,191	1,202	1,202	1,871			

* E — электроотрицательности атомов, соединенных с углеродом, обладающим свободной валентностью. Значения электроотрицательностей углерода заимствованы из табл. 2 сообщения 1 или рассчитаны по эмпирической формуле (3), приведенной там же. A^{σ}_{CH} — σ-электронные заряды связей C — H, рассчитанные по формуле (2) сообщения 1. ε_{CH_3}, ε_H и ε_D — энергии активации соответственно первой, второй и третьей из приведенных реакций. Значения ε заимствованы из монографии Семенова [9], кроме ε_H для $R = (CH_3)_3\dot{C}$, которое взято из диссертации Тихомировой [10].

** Для ε реакции $\dot{C}H_3 + CH_4 \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_3$ получены и такие значения, как 14 и 9 *ккал/мол* [11]. Тротман-Диккенсон [12] приводит 12,8 *ккал/мол*.

*** Как показывает расчет A^{σ}_{CH}, равновероятно образование обоих радикалов.

Мы привели достаточно примеров, чтобы показать применимость общих принципов, высказанных автором, для объединения, объяснения или вывода различных правил, сформулированных химиками в качестве индуктивных заключений из наблюдений над протеканием органических реакций. Эти примеры, а также материал двух первых сообщений дают основание для того, чтобы нарисовать следующую картину взаимного влияния атомов.

Механизм взаимного влияния атомов. В соответствии с представлениями, развитыми еще Бутлеровым и Марковниковым, мы и теперь можем сказать: от состава и химического строения молекул зависит химическое сродство атомов; химическое сродство определяет особенности межатомных связей, природа связей проявляется в свойствах молекул. Основной характеристикой химического сродства в валентных состояниях атомов является их электроотрицательность, основной характеристикой химических связей — их электронные заряды.

Рассмотрим механизм взаимного влияния атомов на примере уксусной и хлоруксусной кислот. В уксусной кислоте, в соответствии с ее строением, атомы обладают определенной электроотрицательностью, причем

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C^{\pi}\begin{matrix} \nearrow O^{\pi} \\ \searrow O-H \end{matrix} \quad \text{и} \quad Cl-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C^{\pi}\begin{matrix} \nearrow O^{\pi} \\ \searrow O-H \end{matrix}$$

карбонильный кислород большей, чем гидроксильный, а карбоксильный углерод большей, чем метильный. Какая именно разница в электроотрицательностях, поскольку не известны законы их изменения*, мы пока не знаем и можем судить о ней только в самых общих чертах. Так как карбоксильный углерод обладает повышенной электроотрицательностью, электронное облако двух σ-электронов, представленных в общую электронную систему молекулы гидроксильным кислородом, распределяется так, что значительная его часть приходится на связь C^{π} — O и меньшая — на связь O — H. В результате этого облегчается протонизация гидроксильного водорода. Константа диссоциации является численной характеристикой этой склонности к протонизации и, следовательно, должна зависеть от электронного заряда связи O — H.

При замене одного из атомов водорода в метильной группе на хлор под его влиянием в первую очередь происходит повышение электроотрицательности некарбоксильного атома углерода. Это можно себе представить так. Электроотрицательность есть притяжение атомным остовом валентных электронов примыкающих связей. Собственно, притяжение имеет место между валентными электронами и ядром атома, а невалентные электроны остова, экранируя ядро, лишь ослабляют это притяжение. Хлор, заместив водород в уксусной кислоте, влияет на электронное облако некарбоксильного углерода трояким образом: 1) он заставляет перейти часть электронного облака валентных электронов со связей C — C^{π} и C — H на связь C — Cl; 2) он оттягивает на себя электроны внутренней оболочки атома углерода и 3) он вызывает смещение в свою сторону валентных электронов связи, которую образует с углеродом. В результате всего этого электроотрицательность атома некарбоксильного углерода в направлении других связей увеличивается**. В свою очередь, это ведет к изменению электронного облака карбоксильного углерода; его электроны в большей степени, чем в уксусной кислоте, перемещаются на связь C — C^{π}, а его электроотрицательность увеличивается в направлении обеих связей с кислородом. Электронный заряд связи C^{π} — O^{π} уменьшается. Что же касается связи C^{π} — O, то заряд этой связи, уменьшившись за счет перехода части его на связь C — C^{π}, в то же время увеличивается за счет заряда связи O — H, так как благодаря повышению электроотрицательности карбоксильного углерода из электронного облака двух σ-электронов гидроксильного кислорода на связи C^{π} — O локализуется еще бóльшая часть, чем в уксусной кислоте.

Такое изменение в распределении электронных зарядов ведет к отличию в свойствах хлоруксусной кислоты по сравнению с уксусной. Вследствие уменьшения электронного заряда связи C^{π} — O^{π} должна уменьшиться нуклеофильность атома O^{π}. Этот вывод хорошо согласуется с тем экспериментальным фактом, что в безводной серной кислоте, в которой уксусная кислота ведет себя как основание, образуя ионы $CH_3C(OH)_2^+$, эта способность падает в ряду хлор-, дихлор-, трихлоруксусная кислота. Последняя уже совсем не способна к образованию таких ионов, и раствор

* Вопрос об изменении электроотрицательностей одного и того же атома в зависимости от его непосредственного окружения, как видно из обзора Притчарда и Скиннера [13], возник совсем недавно, но от решения его зависит судьба всего учения об электроотрицательностях.

** При трех связях, расположенных под одним углом к связи C — Cl, как, например, в хлористом трет.бутиле, увеличение электроотрицательности атома углерода, соединенного с хлором, в направлении трех других связей будет одинаковым. В плоских молекулах с координационным числом центрального атома, равным четырем, при подобных же обстоятельствах изменение электроотрицательности центрального атома, очевидно, не будет одинаковым в направлении остальных трех связей, а будет наибольшим в направлении, противоположном связи с хлором. Таким образом, связь атома, находящегося в транс-положении к атому хлора, будет ослаблена в большей степени, чем две другие связи. Такова, по-видимому, природа транс-влияния.

ее в безводной серной кислоте, в отличие от хлоруксусных кислот с меньшим содержанием хлора, тока не проводит. Вследствие уменьшения электронного заряда связи О — Н еще в большей степени облегчается протонизация гидроксильного водорода и увеличивается константа диссоциации. Так осуществляется влияние вступившего в молекулу хлора на находящиеся на противоположном конце ее атомы кислорода и водорода.

Заключение. В трех сообщениях автором изложены основные положения разрабатываемой им теории. На ряде примеров была показана возможность качественного и количественного истолкования, исходя из понятий об электронном заряде связей и переменной электроотрицательности атомов, физических и химических свойств органических соединений. Самый строгий критик не сможет отрицать, что, несмотря на разнообразие этих свойств, они были рассмотрены с единой точки зрения и что примененные методы просты и доступны химикам, не имеющим специальной подготовки по математике или теоретической физике. Необходимость не выходить за рамки журнальных статей и желание дать материал в наиболее компактном виде не позволили автору затронуть вопрос о строении и свойствах ароматических и непредельных соединений с сопряженными связями, рассмотреть отношение между распределением электронных зарядов по связям и геометрией молекул и т. д. При вычислении констант и других величин мы оставили без анализа возможные ошибки, связанные с неточностью исходных данных или вида функциональной зависимости, и, таким образом, численные результаты наших расчетов не могут претендовать на окончательность, хотя в надежности их относительных значений сомневаться нет оснований.

Наконец, в работе не сделано попытки критически, под новым углом зрения, пересмотреть основные понятия и схемы современной электронной теории химического строения и взаимного влияния атомов. Все это — дело будущего.

Кратко содержание настоящей работы, главным образом ее физической части, было доложено на заседании Ученого совета по теории химического строения при Отделении химических наук АН СССР, на химическом факультете Ленинградского университета и на кафедре физической химии Московского университета.

Автор приносит свою благодарность организаторам и участникам ее обсуждения, а также М. В. Волькенштейну за замечания по рукописи первых двух сообщений. Искреннюю признательность выражает автор К. Т. Порошину за постоянное внимание к работе и ее поддержку.

ВЫВОДЫ

1. Установлена связь между термодинамическим (энергетическим) и кинетическим факторами химических реакций, с одной стороны, и электронными зарядами связей реагирующих молекул — с другой. Сформулировано три положения, из которых как следствия вытекают эмпирически найденные правила, относящиеся к направлению органических реакций, и закономерности, наблюдающиеся при металлировании углеводородов и при некоторых атомных и радикальных реакциях обмена. Показано существование зависимости между энергиями активации и электронными зарядами связей.

2. На примере уксусной и хлоруксусной кислот дано новое качественное истолкование механизма взаимного влияния атомов. Попутно высказано предположение, что направленное изменение электроотрицательностей атомов является причиной транс-влияния.

Институт истории естествознания и техники
Академии наук СССР

Поступило
10.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев, Усп. хим. 23, 921 (1954).
2. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1342*
3. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1435.
4. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, М., 1950, стр. 231.
5. В. А. Некрасова и Н. И. Шуйкин, Усп. хим. 22, 179 (1953).
6. А. И. Шатенштейн, Усп. хим. 24, 377 (1955).
7. Б. В. Некрасов, ЖОХ 16, 1797 (1946).
8. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер и Ю. М. Шаповалов, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 722.
9. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 12 и 13.
10. Н. Н. Тихомирова, Определение констант скоростей реакций атомов водорода с углеводородами в связи с вопросом о реакционноспособности углеводородов. Канд. диссертация, М., МГУ, 1950, стр. 46.
11. N. Davidson, R. G. Sowden, Ann. Rev. Phys. Chem. 6, 312 (1955).
12. A. F. Trotman-Dickenson, Quart. Rev. 7, 198 (1953).
13. H. O. Pritchard, H. A. Skinner, Chem. Rev. 55, 745 (1955).

---

* В тексте предыдущих сообщений, напечатанных в № 11 и 12 этого журнала за прошлый год, необходимо сделать следующие исправления: в № 11 стр. 1344, 4 строка сверху, вместо $A_{Y'}$ должно быть $A_{X'}$; там же, 6 строка сверху, вместо E должно быть $E_{Y'}$; на стр. 1345, 7 строка сверху, вместо N должно быть N_i; на стр. 1351, 3 строка снизу, вместо ΣA_{CC} должно быть $\Sigma A_{CC}(E)$; на стр. 1416, 27 строка снизу, вместо 91,1 должно быть 99,1; на стр. 1418, 4 строка сверху, вместо 35 должно быть ~ 35; в № 12 примечание на стр. 1436 не следует принимать во внимание.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

Т. Д. КОЗАРЕНКО, К. Т. ПОРОШИН и Ю. И. ХУРГИН

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 3. ВЛИЯНИЕ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА

Ранее было изучено влияние двуокиси углерода на скорость связывания эфиров α-аминокислот во время реакции поликонденсации [1—3]. Было установлено, что скорость конденсации возрастает с увеличением добавки двуокиси углерода к этиловому эфиру глицина. Конечно, это возрастание скорости продолжается лишь до определенного предела, после чего, как это было обнаружено нами, скорость реакции уменьшается.

Поскольку поликонденсация эфиров глицина не заходит глубоко в течение первых двух десятков часов и средняя степень поликонденсации не превышает 6—8, не следует ожидать слишком больших различий в качественном составе продуктов поликонденсации, полученных при разных концентрациях двуокиси углерода. Действительно, каких-либо заметных различий в качественном составе продуктов поликонденсации, полученных при разных величинах ξ_0 (ξ_0 — отношение начальных молярных концентраций двуокиси углерода и мономера), при хроматографическом исследовании не было обнаружено. Однако следует ожидать, что соотношение между содержанием отдельных компонент на разных стадиях реакции может зависеть от начальной концентрации двуокиси углерода.

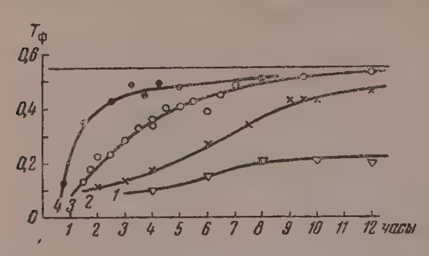
Известно, что поликонденсация эфиров α-аминокислот сопровождается как образованием эфиров пептидов, так и значительного количества дикетопиперазинов. Содержание последних зависит от природы α-аминокислот [4, 5] и от условий проведения реакций [2].

Целью настоящей работы являлось исследование состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина при разных начальных концентрациях двуокиси углерода ($\xi_0 = 0{,}01$, $0{,}02$, $0{,}04$, $0{,}08$). Продукты исследовались после удаления мономера — этилового эфира глицина, что обеспечивало достаточную устойчивость состава продуктов поликонденсации, так как эфиры пептидов крайне медленно реагируют между собой. При исследовании состава продуктов поликонденсации использовались разработанные нами ранее методы определения дикетопиперазина [5] и для изучения состава пептидов — дифференцированное титрование [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

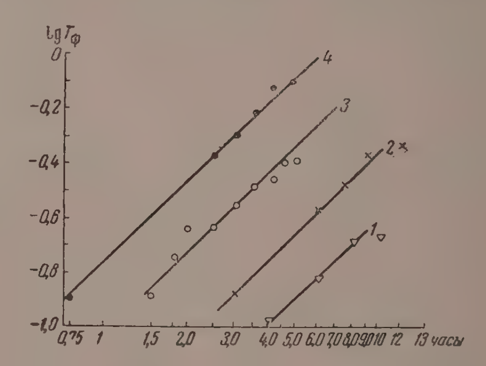
1. Выделение продуктов поликонденсации. После вскрытия ампулы, содержащей продукты поликонденсации вместе с неизрасходованным мономером — этиловым эфиром глицина и этиловым спиртом, являющимся побочным продуктом реакции,— содержимое переносилось в стакан с абсолютным серным эфиром. Для полноты перенесения продукта стенки ампулы промывались серным эфиром, смытые остатки соединялись с первой порцией. Продукты реакции энергично перетирались в серном эфире до образования тонкой равномерной взвеси. Особенно важна тщательная

обработка продуктов, полученных на ранней стадии реакции, когда имеется до 80—90% неизрасходованного мономера. В этих продуктах содержится некоторое количество этиловых эфиров низших пептидов, частично растворимых в мономере. В результате этого образуется довольно густая вязкая масса, содержащая смесь этиловых эфиров пептидов, прочно удерживающая часть этилового эфира глицина. После отстаивания твердой массы — серный эфир, содержащий мономер, фильтровался. Остаток на фильтре еще несколько раз промывался абсолютным серным эфиром до полного удаления этилового эфира глицина. Производилась хроматографическая проверка отсутствия этилового эфира глицина в твердой части и эфиров пептидов — в эфирном экстракте. Полученные твердые осадки продуктов поликонденсации взвешивались; таким образом определялся выход продуктов поликонденсации по отношению к исходной навеске мономеров ($T_ф$). Продукты поликонденсации — белые порошки, частично растворяются в воде и в слабощелочных растворах.



Фиг. 1. Выход продуктов поликонденсации этилового эфира глицина ($T_ф$) в присутствии разных начальных количеств двуокиси углерода при ξ_0: *1* — 0,01; *2* — 0,02; *3* — 0,04; *4* — 0,08

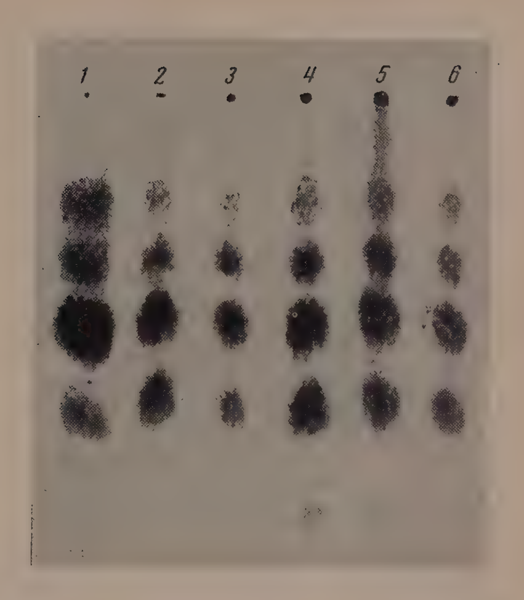
На фиг. 1 приведены экспериментальные данные по измерению выхода продуктов поликонденсации для опытов, остановленных на разных этапах реакции, при различных начальных концентрациях двуокиси углерода. Максимальный теоретический выход, равный $(T_ф)_{max}=0,53$. Фиг. 1 позволяет установить, что процесс поликонденсации делится во времени на две фазы: первая — характеризуется замедленным ходом реакции. Аналогичное явление наблюдалось ранее при поликонденсации этиловых эфиров глицина [2] и аланина [1]. Однако в последних случаях длительность «замедленной» фазы, обнаруживающаяся по уменьшению аминного азота в суммарном продукте с мономером, не зависела от величины начальной концентрации двуокиси углерода. Из фиг. 1 видно, что длительность «замедленной» фазы сокращается с увеличением ξ_0 и даже почти незаметна на кривых с большими величинами ξ_0, однако и эти кривые не экстраполируются на нуль.



Фиг. 2. Выход продуктов поликонденсации этилового эфира глицина ($T_ф$) при ξ_0: *1* — 0,01; *2* — 0,02; *3* — 0,04; *4* — 0,08

Во второй фазе идет относительно быстрый рост выхода поликонденсации. Несмотря на различие в форме кривых на фиг. 1, вторая фаза поликонденсации подчиняется одинаковым кинетическим закономерностям независимо от начальной концентрации двуокиси углерода. Это хорошо видно из фиг. 2, где для изображения той же зависимости выхода твердой фазы использовался логарифмический масштаб.

Опыты, проведенные при больших величинах ξ_0, протекают несколько иначе, чем при $\xi_0 \leqslant 0,08$, и поэтому состав и свойства полученных веществ будут описаны позже.



Фиг. 3. Хроматографическое разделение продуктов поликонденсации этилового эфира глицина (ξ_0=0,08). Время поликонденсации: *1* — 45 *мин*; *2* — 105 *мин*; *3* — 2,5 *ч*; *4* — 3 *ч*; *5* — 3,5 *ч*; *6*—*4 ч*

2. Хроматографическое исследование состава продуктов поликонденсации. Для качественного исследования продуктов поликонденсации был использован метод распределительной хроматографии на бумаге. Хроматограммы ставились в системах бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5), пиридин — бутанол — вода (35 : 65 : 35) и фенол — вода (4 : 1). Для устранения влияния солей тяжелых металлов, содержащихся в бумаге, в подвижную фазу добавлялось до 0,1% трилона Б, образующего с этими металлами растворимые комплексы, движущиеся с фронтом растворителя. Хроматограммы ставились на хроматографической бумаге № 2 Ленинградской бумажной фабрики № 2, а также на хроматографической бумаге Ленинградской фабрики Гознак. Обнаружение пятен, содержащих эфиры пептидов, производилось окраской нингидрином, а также по методу Ридона и Смита [7, 8]. Последний метод имеет ряд преимуществ, так как помимо значительно большей чувствительности позволяет наряду с эфирами пептидов обнаруживать дикетопиперазины. Были измерены величины R_F для этиловых эфиров пептидов и дикетопиперазина (таблица).

Таблица

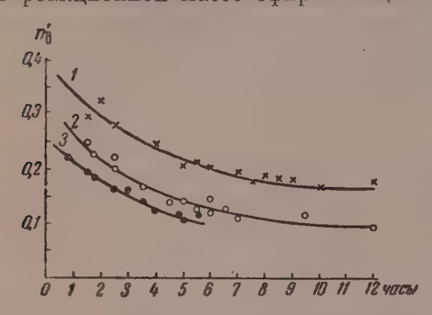
Значения R_F для этиловых эфиров глициновых пептидов и дикетопиперазина в бутаноле—уксусной кислоте—воде (4 : 1 : 5)

Соединение	R_F	Соединение	R_F
Этиловые эфиры:		Триглицилглицина	0,27
Глицина	0,54	Тетраглицилглицина	0,23
Глицилглицина	0,40	Пентаглицилглицина	0,20
Диглицилглицина	0,31	Дикетопиперазин	0,28

Применением для хроматографического проявления систем, содержащих бутанол, удается достигнуть хорошего разделения эфиров пептидов. Все исследованные продукты поликонденсации содержат разное количество эфиров низших пептидов. Наибольшее количество приходится на долю этиловых эфиров три- и тетраглициновых пептидов. Продукты поликонденсации содержат на разных стадиях реакции относительно небольшие количества эфира дипептида. При этом на самых ранних и на поздних стадиях количества эфира глицилглицина (были исследованы продукты, полученные при $\xi_0 = 0{,}08$) исчезающе малы (фиг. 3). На первых стадиях процесса, когда имеется значительный избыток мономера — этилового эфира глицина, эфир глицилглицина быстро расходуется как на превращение его в дикетопиперазин, так и на образование эфира диглицилглицина. По мере исчерпания мономера и отвердевания поликонденсата скорость образования эфира диглицилглицина снижается, за счет чего наблюдается некоторое накопление эфира глицилглицина, который постепенно исчерпывается, продолжая постепенно превращаться в дикетопиперазин. Для $\xi_0 = 0{,}08$ наибольшее количество этилового эфира глицилглицина найдено в продуктах, полученных после 2,5—3 *ч* с начала реакции. Было проведено также хроматографическое исследование продуктов поликонденсации, полученных при различных условиях. Оказалось, что в них в наибольшем количестве содержался эфир диглицилглицина. Пептиды с более длинной цепочкой содержатся в количествах, уменьшающихся с длиной цепочки пептида. Это указывает на то, что ведущей реакцией в изучаемом процессе является присоединение мономера к эфирам пептидов, а не взаимодействие эфиров и пептидов между собой. Действительно из литературных данных [9—13] известно, что взаимодействие эфиров пептидов (при весьма энергично проводимой реакции) происходит с очень малой скоростью. При этом скорость присоединения мономера к пептидам больше, чем скорость взаимодействия эфира глицилглицина. В про-

тивном случае уже на ранних фазах реакции имелось бы больше тетрапептидов, чем трипептидов. Вероятно, скорость образования эфира дипептида лимитирует все процессы, происходящие при поликонденсации, так как эфир глицилглицина является исходным для образования как дикетопиперазина, так и эфира трипептида, а следовательно и более длинных пептидов. Поэтому можно предположить, что влияние начальной концентрации двуокиси углерода в первую очередь сказывается на процессе образования эфира дипептида, что имеет решающее значение для всех последующих реакций.

3. Дифференцированное титрование продуктов поликонденсации. Скорость увеличения содержания дикетопиперазина связана с содержанием в реакционной массе эфира глицилглицина. Проведенное измерение содержания дикетопиперазина на разных фазах реакции подтвердило выводы, полученные при качественном хроматографическом исследовании состава продуктов поликонденсации. Для определения дикетопиперазина был использован метод, описанный ранее [5]. Результаты измерения содержания дикетопиперазина, определенного в твердой фазе, приведены на фиг. 4.



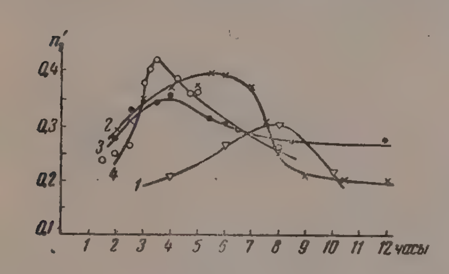
Фиг. 4. Содержание дикетопиперазина в в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина ($n'_д$) при ξ_0: *1*—0,02; *2*—0,04; *3*—0,08

Из приведенных данных видно, что среди продуктов поликонденсации этилового эфира глицина на первых фазах реакции дикетопиперазин составляет до 30—40% общего количества продуктов. Это связано с тем, что в начале реакции, до накопления достаточного количества линейных пептидов, скорость превращения этилового эфира диглицина в дикетопиперазин превышает скорость образования линейных пептидов, в первую очередь этилового эфира глицилглицина. Но по мере протекания реакции концентрация эфиров пептидов увеличивается, и мономер все больше будет расходоваться на удлинение линейных пептидов. Поэтому относительное количество дикетопиперазина в продуктах поликонденсации монотонно снижается. С увеличением начальной концентрации двуокиси углерода уменьшается начальная концентрация дикетопиперазина за счет более быстрого, в этом случае, роста линейных цепей. Конечная же концентрация дикетопиперазина в продуктах поликонденсации составляет ~ 10—11% твердой фазы независимо от начальной концентрации двуокиси углерода (на фиг. 4 не показаны результаты измерений при длительности опыта свыше 20 *ч*).

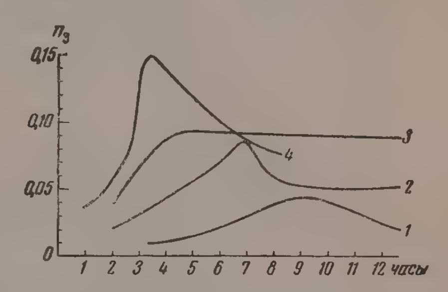
Одновременно с определением дикетопиперазина применение метода дифференцированного титрования [6] позволяет находить содержание в продуктах поликонденсации сумму ди- и трипептидов и так называемую «тетрапептидную» фракцию. В состав «тетрапептидной» фракции входят пептиды с более длинной цепочкой, чем трипептиды, которые в зависимости от длины цепочки могут связывать разное количество атомов меди при образовании «биуретовых» комплексов. Поэтому данные о «тетрапептидной» фракции, указывающие лишь на среднюю длину цепочки пептидов более длинных, чем трипептиды (это справедливо для исследуемых здесь полипептидов со средней степенью полимеризации не выше восьми), в настоящем сообщении не приводятся.

Как было показано хроматографическим исследованием, количество эфира дипептида в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина мало по сравнению с содержанием эфира диглицилглицина и им можно

пренебречь. Поэтому с достаточной степенью достоверности можно количественные данные о сумме ди- и трипептидов рассматривать, как относящиеся к трипептидам. На фиг. 5 изображены кинетические кривые содержания этилового эфира диглицилглицина в продуктах поликонденсации (в твердой их части), при разных начальных концентрациях двуокиси углерода. Из этих данных видно, что время, соответствующее максимальному содержанию эфира трипептида, уменьшается с увеличением начальной концентрации двуокиси углерода. При $\xi_0 = 0{,}01$ и $0{,}02$ форма кривых указывает на сравнительно медленное накопление трипептидов, причем их максимальное содержание наблюдается еще до полного отвердевания поликонденсата, когда имеется еще значительное количество неизрасходованного мономера, но уже не достаточное для образования заметных



Фиг. 5. Содержание этилового эфира диглицилглицина (n'_3) в продуктах поликонденсации этилового эфира глицина при ξ_0 *1* — 0,01; *2* — 0,02; *3* — 0,04; *4* — 0,08



Фиг. 6. Содержание этилового эфира диглицилглицина (n_3) (относительно исходной навески мономера) при ξ_0: *1* — 0,01; *2* — 0,02 *3* — 0,04 *4* — 0,08

количеств эфира глицилглицина. За счет роста цепей путем образования эфиров тетра- и более длинных пептидов возможно и объясняется быстрое уменьшение количества эфира трипептида, вплоть до момента почти полного отвердевания реакционной массы. При больших концентрациях углекислоты ($\xi_0 = 0{,}08$), когда все процессы происходят достаточно энергично, наблюдается быстрый рост количества трипептидов и относительно медленное уменьшение его содержания, так как к моменту, соответствующему максимальной концентрации эфира трипептида в реакционной массе, этиловый эфир глицина почти на 75% исчерпан. Случай $\xi_0 = 0{,}04$ является промежуточным. На фиг. 6, где приведены результаты измерений содержания эфира трипептида в расчете на исходное количество мономера, видна характерная особенность процесса поликонденсации при начальной концентрации углекислоты $\xi_0 = 0{,}04$. В этом случае, начиная с четвертого часа реакции, скорость образования эфира трипептида и его расхода на образование эфира тетрапептида одинаковы, поэтому в системе поддерживается постоянное количество эфира диглицилглицина.

ВЫВОДЫ

1. Исследован состав продуктов поликонденсации этилового эфира глицина на разных стадиях реакции при добавке двуокиси углерода с начальной концентрацией относительно мономера 0,01, 0,02, 0,04 и 0,08.

2. Установлено, что в реакционной массе имеется малое количество этилового эфира глицилглицина, так как скорость его образования меньше скорости его превращения в дикетопиперазин и образования из него этилового эфира диглицилглицина.

3. Изучено влияние начальной концентрации углекислоты на содержание дикетопиперазина и эфира трипептида на разных фазах реакции.

4. На первых этапах реакции главную роль играет присоединение мономера к эфирам пептидов, в то время как взаимодействие эфиров пептидов между собой не сказывается на ходе реакции.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 663.
2. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1113.
3. Ю. И. Хургин, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 174.
4. M. Frankel, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc. 64, 2264, 2268 (1942).
5. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин. Изв. АН СССР, ОХН 1955, 773.
6. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 626.
7. H. N. Rydon, R. W. G. Smith, Nature 169, 922 (1952).
8. F. Reindel, S. Hoppe, Ber. 87, 1103 (1954).
9. E. Pacsu, E. J. Wilson, J. Org. Chem. 7, 117, 126 (1942).
10. L. A. Sluyterman, M. Kooistra, Rec. 71, 277 (1952); L. A. Sluyteman, H. J. Venedaal, Rec. 71, 137 (1952).
11. G. Schramm, H. Restle. Makromol. Chem. 13, 103 (1954).
12. J. von Brunn-Leube, G. Schramm, Ber. 89, 2045 (1956).
13. H. N. Rydon, P. W. G. Smith, J. Chem. Soc. 1955, 2542.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

К. А. АНДРИАНОВ и Л. Н. МАКАРОВА

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СВЯЗИ КРЕМНИЙ — УГЛЕРОД У АЛКИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭФИРНЫЕ ГРУППЫ, ПРИ ДЕЙСТВИИ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ И ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

В одной из наших статей [1] мы сообщали о синтезе некоторых алкилалкоксисиланов и алкилацетоксисиланов, содержащих в органическом радикале различные эфирные группы. Настоящая работа, наряду с синтезом новых соединений этого ряда, посвящена изучению гидролитической стойкости связи между кремнием и углеродом органического радикала, несущего эфирную группу.

В литературе имеются работы, посвященные изучению устойчивости Si—C-связи при действии нуклеофильных и электрофильных реагентов. Однако во всех этих работах рассматривается гидролитическая стойкость тетразамещающих силанов, содержащих в радикале какую-либо функциональную группу. Так, есть указание, что кремнеорганические соединения структуры $R_3Si-C-C(=O)-$ легко отщепляют органическую группу от кремния при действии электрофильных и нуклеофильных реагентов [2].

Триметилэтилацетоксисилан $(CH_3)_3SiCH_2COOC_2H_5$ отщепляет этилацетатную группу при действии разбавленных растворов кислот, щелочей, при действии брома, сухого HCl и абсолютного этилового спирта [3]. Напротив, для соединений строения $R_3Si-CH_2-CH_2-X$ (где X—COOH; =C=O; NH_2), даже при действии концентрированной серной кислоты, не наблюдается отщепления полярной группы, а имеет место лишь отрыв метильной группы с выделением метана и образованием дисилоксана [4, 5].

В литературе совершенно не описаны кремнеорганические соединения, содержащие в органическом радикале эфирные группы, строения $Si-CH_2COOC_2H_5$ и $Si-CH_2OCOCH_3$ с одновременным наличием у кремния гидролитически легко отщепляемых алкокси- или ацетоксигрупп. В данной работе исследовалась гидролитическая стойкость алкилалкокси- и алкилацетоксисиланов, содержащих в алкильном радикале эфирные группы. Гидролизу были подвергнуты следующие соединения:

1) $C_6H_5SiCH_2COOC_2H_5(OC_2H_5)_2$; 2) $C_2H_5SiCH_2COOC_2H_5(OC_2H_5)_2$; 3) $CH_3-SiCH_2OC_2H_5(OC_2H_5)_2$; 4) $CH_3SiCH_2OCOCH_3(OCOCH_3)_2$;

5) $CH_3-Si(OC_2H_5)_2-CH(COCH_3)(COOC_2H_5)$

Синтез первых двух эфиров был осуществлен по следующей схеме:

$$\text{а)}\quad RSiCl_3 + 2C_2H_5OH \rightarrow RSiCl(OC_2H_5)_2 + 2HCl.$$

$$\text{б)}\quad RSiCl(OC_2H_5)_2 + 2Na + BrCH_2COOC_2H_5 \rightarrow RSi(OC_2H_5)_2CH_2COOC_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

Синтез алкоксиалкилалкоксисиланов проводился по схеме:

$$\text{а)}\quad (ClCH_2)(CH_3)SiCl_2 + 2C_4H_9OH \rightarrow (ClCH_2)(CH_3)Si(OC_4H_9)_2 + 2HCl.$$

$$\text{б)}\quad (ClCH_2)(CH_3)Si(OC_4H_9)_2 + CH_3ONa \rightarrow (CH_3OCH_2)(CH_3)Si(OC_4H_9)_2 + NaCl.$$

Ацетоксиалкилацетоксисиланы получены путем реакции хлоралкилхлорсиланов с безводным ацетатом калия:

$$(ClCH_2)(CH_3)SiCl_2 + 3CH_3COOK \rightarrow (CH_3OCOCH_2)(CH_3)Si(OCOCH_3)_2 + 3KCl.$$

[Этилкарбокси-(ацето)]-метилметилдиэтоксисилан и ди-(этилкарбокси)-метилэтилдиэтоксисилан получены по реакции:

$$CH_3Si(OC_2H_5)_2Cl + NaCH(COCH_3)(COOC_2H_5) \rightarrow CH_3-Si(OC_2H_5)_2-CH(COCH_3)(COOC_2H_5) + NaCl;$$

$$C_2H_5Si(OC_2H_5)_2Cl + NaCH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_2H_5Si(OC_2H_5)_2-CH(COOC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Указанные соединения были подвергнуты гидролизу в нейтральной, кислой и щелочной средах. Щелочной и кислый гидролизы проводились в присутствии 3%-ных водных растворов $NaOH$ и HCl. Гидролиз соединений строения $R-Si(OC_2H_5)_2-CH_2COOC_2H_5$ должен проходить по следующей схеме [6] (если не имеет места отрыв этилацетатной группы):

$$R-Si(OC_2H_5)_2(CH_2COOC_2H_5) + 2H_2O \rightarrow R-Si(OH)_2(CH_2COOC_2H_5) + 2C_2H_5OH.$$

$$n\,R-Si(OH)_2(CH_2COOC_2H_5) \rightarrow \left[R-\overset{|}{Si}(CH_2COOC_2H_5)-O\right]_n + n\,H_2O.$$

По этой схеме, с незначительными отклонениями, реакция гидролиза протекает также и для соединений, содержащих в радикале группы $-CH_2OR$ и $-CH_2OCOCH_3$.

Продукты гидролиза этоксиметилметилдиэтоксисилана представляют собой бесцветные, прозрачные гели. По элементарному составу получен-

ных продуктов можно заключить о частичном отрыве этоксиметильной группы. При этом в кислой среде этот отрыв несколько больший, чем в щелочной.

При гидролизе ацетоксиметилметилдиацетоксисилана выделенные продукты представляют собой прозрачные, очень вязкие жидкости. Элементарный состав этих жидкостей отвечает ячейке строения

$$\left[CH_3 - \overset{|}{\underset{\underset{O}{|}}{Si}} - CH_2OCOCH_3 \right]_n .$$

Таким образом, независимо от среды, в которой проходит гидролиз, практически не происходит разрыва связи кремний — углерод в группе Si—$—CH_2OCOCH_3$.

Опыты показали, что при гидролизе этилэтилацетатдиэтоксисилана и фенилэтилацетатдиэтоксисилана, имеющих в β-положении карбонильную группу, происходит отрыв этилацетатной группы как в случае реакции с электрофильными реагентами, так и в случае действия нуклеофильных реагентов. Расщепление Si—C-связи в случае щелочного гидролиза протекает по следующей схеме:

$$1)\quad R - Si(OC_2H_5)_2 - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OC_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{OH'} \left[R - Si(HO)(OH)(OH) - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OC_2H_5 \right] \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow \left[R - Si(HO)(OH)(OH) \right] + \left[CH_2 = \overset{OH}{C} - OC_2H_5 \right] + OH'$$

$$2)\quad n \left[R - Si(HO)(OH)(OH) \right] \rightarrow [R - Si - O_{1^1/_2}]_n + n\,H_2O.$$

Для реакции отщепления этилацетатной группы в случае электрофильной атаки водородным ионом можно предположить следующий механизм:

$$1)\quad R - \underset{OC_2H_5}{\overset{OC_2H_5}{Si}} - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - OC_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{H^{\cdot}} R - \underset{OH}{\overset{OH}{Si}} - CH_2 - \overset{OH}{\underset{+}{C}} - OC_2H_5 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow \left[R - \underset{OH}{\overset{OH}{Si}} - OH \right] + \left[CH_2 = \overset{OH}{C} - OC_2H_5 \right] + H^{\cdot}.$$

$$2)\quad n \left[R - \underset{OH}{\overset{OH}{Si}} - OH \right] \rightarrow [R - Si - O_{1^1/_2}]_n + n\,H_2O.$$

Проведенные опыты подтвердили механизм гидролиза, принятый для этил- и фенилэтилацетатдиэтоксисиланов, и соответствующий полному отрыву этилацетатной группы. Продукты как кислого, так и щелочного гидролиза представляют собой трудно растворимые в толуоле, хрупкие полимеры, элементарный состав которых приближается к элементарному составу звена полимера $[R - Si - O_{1^1/_2}]_n$. Следовательно, имеет место практически полный отрыв этилацетатной группы (см. табл. 1.)

При гидролизе [этилкарбокси-(ацето)]метилметилдиэтоксисилана в щелочной среде не происходит отрыва сложноэфирной группы от кремния. Как показывает элементарный анализ продукта гидролиза, в данных

Таблица

Формула и наименование гидролизуемого соединения	Элементарный состав в %				
	гидролизуемое соединение	$\left[\begin{matrix}CH_2COOC_2H_5\\ \vert\\ Si{-}O\\ \vert\\ R\end{matrix}\right]_n$	$[R{-}Si{-}O_{1\,1/2}]_n$	продукт гидролиза в среде 3%-ного NaOH	продукт гидролиза в среде 3%-ной HCl
$CH_2COOC_2H_5$	C 52,15	C 45,	C 29,6	C 30,5	C 29,9
$Si{-}(OC_2H_5)_2$	H 10,12	H 7,5	H 6,1	H 4,9	H 5,6
C_2H_5	Si 11,0	Si 17,5	Si 34,5	Si 29,3	Si 31,9
Этилацетатэтилдиэтоксисилан	OC_2H_5 57,6	OC_2H_5 28,1	OC_2H_5 0	OC_2H_5 4,7	OC_2H_5 4,5
$CH_2COOC_2H_5$	C 59,5	C 57,6	C 55,7	C 54,5	C 54,7
$Si{-}(OC_2H_5)_2$	H 8,0	H 8,18	H 3,8	H 3,9	H 4,03
C_6H_5	Si 10,04	Si 8,52	Si 21,7	Si 18,04	Si 20,56
Этилацетатфенилдиэтоксисилан	OC_2H_5 47,8	OC_2H_5 51,8	OC_2H_5 0	$8C_2H_5$ 6,75	OC_2H_5 1,61

условиях идет частичный гидролиз этоксильных групп, связанных с кремнием. При гидролизе в кислой среде имеет место почти полный отрыв сложноэфирной группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I

1. Синтез метоксиметилметилдибутоксисилана проводился по методике, описанной ранее [1].

а) Хлорметилметилди-н.бутоксилан получен этерификацией хлорметилметилдихлорсилана н.бутиловым спиртом. Реакция проводилась в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. 163,5 *г* хлорметилметилдихлорсилана с т. кип. 120° помещали в колбу; из капельной воронки приливался абсолютированный н.бутиловый спирт (148 *г*). После введения спирта смесь нагревалась при 100° до исчезновения паров HCl. В результате разгонки выделено 136,6 *г* (57,0% от теорет.) хлорметилметилди-н.бутоксилана с т. кип. 224—226°.

б) Метоксиметилметилди-н.бутоксисилан получался так: 119 *г* хлорметилметилди-н.бутоксисилана приливали из капельной воронки в трехгорлую колбу к метилату натрия, полученному взаимодействием 12,5 *г* натрия с 25 *г* метилового спирта. После отделения от осадка и перегонки выделена фракция с т. кип. 208—212°; 37,5 *г* (32% от теорет.); d_4^{20} 0,8895; n_D^{20} 1,4115; найдено *MR* 65,38; вычислено *MR* 66,02

Найдено %: C 56,71; H 11,09; Si 10,87
$C_{11}H_{26}O_3Si$. Вычислено %: C 56,41; H 11,11; Si 11,96

2. Синтез метоксиметилтриэтоксисилана. а) Хлорметилтриэтоксисилан получался реакцией взаимодействия хлорметилтрихлорсилана (83 *г*) с абсолютным этиловым спиртом (67 *г*). Реакция проводилась по аналогичной методике. Выделено 47,5 *г* хлорметилтриэтоксисилана с т. кип. 173—176°; выход 49% от теорет.

б) Метоксиметилтриэтоксисилан синтезирован по методике, аналогичной методике синтеза метоксиметилметилдибутоксисилана. Хлорметилтриэтоксисилан (47,5 *г*) приливался из капельной воронки в трехгорлую колбу, где находился метилат натрия, полученный приливанием абсолютного метилового спирта (20,0 *г*) к металлическому натрию (5,1 *г*) в толуоле. Выделено 12,0 *г* метоксиметилтриэтоксисилана, кипящего при 148—152°; выход 25,8% от теорет.; d_4^{20} 0,9517; n_D^{20} 1,4005; найдено *MR* 53,04; вычислено *MR* 52,96

Найдено %: C 46,32; H 9,64; Si 13,26
$C_8H_{20}O_4Si$. Вычислено %: C 46,15; H 9,61; Si 13,46

3. Синтез [этилкарбокси-(ацето)]метилметилдиэтоксисилана $CH_3Si \cdot (OC_2H_5)_2CH(COCH_3)(COOC_2H_5)_2$. Этилкарбокси-(ацето)] метилметилдиэтоксисилан получен при реакции метилдиэтоксихлорсилана с натрацетоуксусным эфиром.

а) Метилдиэтоксихлорсилан получался неполной этерификацией метилтрихлорсилана абсолютным этиловым спиртом. Реакция проводилась по методике, аналогичной методике получения хлорметилметилдиэтоксисилана. Для реакции было взято 149,5 *г* метилтрихлорсилана и 125 *мл* абсолютного этилового спирта. Выделено 85,0 *г* хлорэфира, кипящего при 126—128°; выход 50,1%.

б) Синтез [этилкарбокси (ацето)]-метилметилдиэтоксисилана проводился в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. Мелко раздробленный металлический натрий (10,7 *г*), полученный встряхиванием расплавленного в кипящем ксилоле натрия в закрытой колбе помещался в реакционную колбу и заливался серным эфиром (800 *мл*). Из капельной воронки приливался ацетоуксусный эфир (60,9 *г*). Реакция сопровождалась небольшим разогреванием. Ацетоуксусный эфир вводился с такой скоростью, чтобы серный эфир слабо кипел в реакционной колбе. После введения всего ацетоуксусного эфира смесь нагревалась в течение 3 *ч* при постоянном кипении серного эфира. После охлаждения смеси из капельной воронки приливался метилдиэтоксихлорсилан (79,0 *г*), введение которого сопровождалось слабым кипением эфира. После введения метилдиэтоксихлорсилана смесь нагревалась 15 *ч* при 36—38°. По окончании нагревания осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера; жидкость перегонялась. Выделено 16,4 *г* [этилкарбокси-(ацето)] метилметилдиэтоксисилана, кипящего при 148—150°; выход 27,7%; n_D^{20} 1,3968; d_4^{20} 0,9301; найдено *MR* 67,08; вычислено *MR* 66,39

Найдено %: C 50,37; H 8,39; Si 10,68
$C_{11}H_{22}O_5Si$. Вычислено %: C 50,40; H 8,58; Si 10,53

4. Синтез ди-(этилкарбокси)метилэтилдиэтоксисилана $C_2H_5Si(OC_2H_5)_2CH(COOC_2H_5)_2$. Ди-(этилкарбокси)метилэтилдиэтоксисилан получен при взаимодействии этилдиэтоксихлорсилана с натрмалоновым эфиром.

а) Этилдиэтоксихлорсилан получен этерификацией 163,5 *г* этилтрихлорсилана абсолютным этиловым спиртом (92,0 *г*). Реакция проводилась по аналогичной методике. При разгонке выделено в интервале 140—144° 135 *г* этилдиэтоксихлорсилана, что составляет 73,1% от теорет.

б) Ди-(этилкарбокси)-метилэтилдиэтоксисилан был синтезирован по методике, аналогичной методике получения [этилкарбокси-(ацето)]метилметилдиэтоксисилана. 2 *г* мелко раздробленного металлического натрия помещались в реакционную колбу, заливались 200 *мл* серного эфира. Из капельной воронки приливался малоновый эфир (14,4 *г*). Натрий энергично вступал в реакцию. После введения всего малонового эфира и последующего нагревания смеси при 36—38° в течение 2 *ч* в смесь вводился этилдиэтоксихлорсилан (23,1 *г*). После фильтрования и разгонки в вакууме выделена фракция с т. кип. 50—53° (8 *мм*); выход 15,2 *г* (39,3%

от теорет.); n_D^{20} 1,4002; d_4^{20} 0,9456; найдено *MR* 78,48; вычислено *MR* 77,47

Найдено %: C 50,64; H 9,04; Si 8,05
$C_{13}H_{26}O_6Si$. Вычислено %: C 50,98; H 8,49; Si 9,15

II

1. Гидролиз этилацетатфенилдиэтоксисилана. Гидролиз проводился в стеклянном стакане, снабженном мешалкой и термометром. 5—7 *г* этилацетатфенилдиэтоксисилана смешивались с равным по весу количеством 3%-ного раствора NaOH или HCl, в зависимости от условий реакции. Смесь нагревалась в течение 2 *ч* при температуре 45—50°. По окончании нагревания масляный слой отделялся от водного, промывался 25%-ным водным раствором хлористого кальция (для удаления выделившегося при гидролизе этилового спирта), затем водой, после чего масло высушивалось в вакууме до постоянного веса. Полученные масла представляют собой белые, хрупкие порошки, расплавляющиеся при нагревании. В полученных маслах определялся элементарный состав и содержание этоксильных групп.

2. Гидролиз этилацетатэтилдиэтоксисилана. Гидролиз проводился аналогичным образом. В результате гидролиза в щелочной среде продукт гидролиза представляет собой белый порошок; при гидролизе в кислой среде — масло прозрачное, очень вязкое.

В табл. 1 представлен элементарный состав исходных продуктов и продуктов гидролиза фенил- и этилэтилацетатдиэтоксисиланов в кислой и щелочной средах. Из данных табл. 1 видно что элементарный состав продуктов гидролиза почти полностью совпадает с элементарным составом, соответствующим ячейке силоксановой цепи, когда этилацетатная группа полностью оторвана.

3. Гидролиз этоксиметилметилдиэтоксисилана. Гидролиз проводился в аналогичных условиях. Полученные масла представляли собой прозрачные бесцветные гели. В табл. 2 дан элементарный состав продуктов гидролиза в кислой и щелочной средах. Из данных табл. 2 можно заключить,

Таблица 2

Формула и наименование гидролизуемого соединения	Элементарный состав в %				
	$C_2H_5OCH_2(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$	$[-Si(CH_2OC_2H_5)(CH_3)-O-]_n$	$[-Si(O_{1/2})(CH_3)-O-]_n$	продукт гидролиза в среде 3%-ного NaOH	продукт гидролиза в среде 3%-ной HCl
$C_2H_5OCH_2(CH_3)Si(OC_2H_5)_2$ Этоксиметилметилдиэтоксисилан	C 49,8 H 9,8 Si 14,0 OC_2H_5 70,3	C 40,6 H 8,4 Si 23,7 OC_2H_5 38,0	C 17,9 H 4,4 Si 41,7 OC_2H_5 0	C 38,3 H 7,89 Si 23,1 OC_2H_5 32,3	C 35,84 H 7,28 Si 27,4 OC_2H_5 30,0

что при гидролизе в щелочной среде происходит небольшой отрыв этоксиметильной группы. При гидролизе в кислой среде отрыв этоксиметильной группы несколько больший.

4. Гидролиз ацетоксиметилметилдиацетоксисилана. Гидролиз проводился по аналогичной методике, только в случае щелочного гидролиза был взят 6%-ный водный раствор NaOH, для того чтобы нейтрализовать выделяющуюся при гидролизе уксусную кислоту. По окончании гидролиза водный слой имел слабо щелочную реакцию. В результате гидролиза полученные масла представляют собой прозрачные, очень вязкие жидкости. В табл. 3 дан элементарный состав и содержание ацетатных групп в продуктах гидролиза в нейтральной, кислой и щелочной средах. Из дан-

Таблица 3

Формула и наименование гидролизуемого соединения	Элементарный состав в %		
	$CH_3OCOCH_2(CH_3)>Si(OCOCH_3)_2$	$[CH_2OCOCH_3-Si(-O-)-CH_3]_n$	$[O^{1/2}-Si(-O-)-CH_3]_n$
$CH_3OCOCH_2(CH_3)>Si(OCOCH_3)_2$ Ацетоксиметилметилдиацетоксисилан	C 41,7 H 5,9 Si 11,5 $OCOCH_3$ 49,6	C 36,3 H 6,06 Si 21,2 $OCOCH_3$ 44,6	C 17,9 H 4,4 Si 41,7 $OCOCH_3$ 0

Продолжение табл. 3.

Формула и наименование гидролизуемого соединения	Элементарный состав в %		
	продукт гидролиза в нейтральной среде	продукт гидролиза в среде 6% NaOH	продукт гидролиза в среде 3% HCl
$CH_3OCOCH_2(CH_3)>Si(OCOCH_3)_2$ Ацетоксиметилметилдиацетоксисилан	C 35,1 H 5,9 Si 20,4 $OCOCH_3$ 41,4	C 34,96 H 5,6 Si 21,5 $OCOCH_3$ 42,4	C 35,1 H 5,91 Si 20,94 $OCOCH_3$ 42,8

ных табл. 3 видно, что независимо от среды, в которой проводился гидролиз, отрыв ацетатной группы, находящейся в радикале, практически не имеет места.

5. Гидролиз [этилкарбокси-(ацето)]метилметилдиэтоксисилана. Гидролиз проводился в аналогичных условиях. В результате гидролиза в среде 3%-ного раствора NaOH масляный слой представлял собой прозрачную, подвижную жидкость, легко растворимую в органических растворителях. Продукт гидролиза в кислой среде представляет собой белый порошок, нерастворимый и неплавкий. По элементарному анализу, представленному в табл. 4, можно заключить, что при гидролизе в щелочной

Таблица 4

Формула и наименование гидролизуемого соединения	Элементарный состав в %				
	гидролизуемое соединение	$[CH(COCH_3)(COOC_2H_5)-Si(-O)-CH_3]_n$	$[Si(-O_{1,5})-CH_3]_n$	продукт гидролиза в среде 3%-ного NaOH	продукт гидролиза в среде 3%-ной HCl
$CH_3-Si(OC_2H_5)_2-CH<(COCH_3)(COOC_2H_5)$ Этилкарбокси-(ацето)-метилметилдиэтоксисилан	C 50,37 H 8,39 Si 10,68 OC_2H_5 51,53	C 44,68 H 6,38 Si 14,89 OC_2H_5 23,93	C 17,19 H 4,4 Si 41,7 OC_2H_5 0	C 48,39 H 8,80 Si 13,20 OC_2H_5 60,50	C 18,86 H 3,62 Si 37,36 OC_2H_5 4,50

среде не происходит отрыва сложноэфирной группы, при гидролизе в кислой среде имеет место почти полный разрыв связи между кремнием и углеродом.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы впервые метоксиметилметилди-н.бутоксисилан, метоксиметилтриэтоксисилан, [этилкарбокси-(ацето)]метилметилдиэтоксисилан и ди-(этилкарбокси)метилэтилдиэтоксисилан.

2. Установлено, что при гидролизе этилацетатэтилдиэтоксисилана и этилацетатфенилдиэтоксисилана как в щелочной, так и в кислой средах происходит отрыв этилацетатной группы.

3. Установлено, что при гидролизе этоксиметилметилдиэтоксисилана наряду с омылением этоксильных групп, связанных с кремнием, происходит частичный отрыв этоксиметильной группы, причем в кислой среде этот отрыв больше, чем в щелочной.

4. При гидролизе ацетоксиметилметилдиацетоксисилана ни в щелочной, ни в кислой средах практически не происходит разрыва связи кремний — углерод в группе $Si - CH_2OCOCH_3$.

5. Гидролиз [этилкарбокси-(ацето)]метилметилдиэтоксисилана в щелочной среде не вызывает разрыва связи между кремнием и углеродом сложноэфирной группы. При гидролизе в кислой среде происходит отрыв группы.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов и Л. И. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 702.
2. L. Sommer, P. Richard, R. Pioch, J. Am. Chem. Soc. 76, № 6, 1606 (1954).
3. J. Cold, L. Sommer, F. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, № 9, 2874 (1948).
4. L. Sommer, R. Pioch, N. Marans, J. Am. Chem. Soc. 75, № 12, 2932 (1953).
5. L. Sommer, W. Baric, J. Lould, J. Am. Chem. Soc. 75, № 15, 3765 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

К. А. АНДРИАНОВ и Л. М. ВОЛКОВА

СИНТЕЗ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АМИННЫЙ АЗОТ, И РЕАКЦИИ ИХ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ И ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

В литературе описаны различные способы получения кремнеорганических соединений, содержащих аминный азот в органическом радикале. Такие соединения были получены Долговым и Паниной [1] восстановлением нитросоединений до аминопроизводных. Этот метод пригоден только для синтеза тетразамещенных силанов. Бенкезер с сотрудниками [2, 3] получили аминофенилтриметилсиланы и аминотолилтриэтилсиланы при восстановлении соответствующих нитропроизводных над катализатором никель Ренея.

При действии диметиламинофениллития на четыреххлористый кремний в атмосфере азота Гилман с сотрудниками [4] получили соединения такого состава $[(CH_3)_2NC_6H_4]_n\ SiCl_{4-n}$. Флеминг [5] получил *p*-аминофенилтриэтоксисилан при взаимодействии *p*-хлоранилина с литием и тетраэтоксисиланом.

В последнее время большое значение приобрела реакция замещения галоида в органическом радикале на аминогруппу. Так, при взаимодействии α-хлорметилтриалкилсиланов с аммиаком и аминами при температурах 50—200° получены соответствующие α-аминометилтриалкилсиланы [6—8].

При взаимодействии α-галоидметилалкоксисиланов с аммиаком получены α-аминометилэтоксисиланы [6], а с анилином и этиланилином — соответствующие фениламинометил- и фенилэтиламинометилметилдиалкоксисиланы [9]. При обработке бисхлорметилтетраметилдисилоксана аммиаком или аминами получены соответствующие аминометилсилоксаны [10—12]. Джорджем [13] было изучено аминирование хлорметилпентаметилдисилоксана и хлорметилгептаметилциклотетрасилоксана. Относительно устойчивости связи Si—C, когда в радикале содержится аминный азот, к действию химических реагентов имеются некоторые данные только для тетразамещенных силанов.

Указывается [14], что *m*-аминофенилтриэтилсилан не разлагается соляной кислотой и щелочью, *p*-аминофенилтриэтилсилан, напротив, разлагается с выделением гидроксисилана и анилина. Зоммер показал, что при действии концентрированной серной кислоты на аминометилтриметилсилан отщепляется одна метильная группа и образуется бисаминометилтетраметилдисилоксан. Наличие связи Si—O в молекуле влияет на устойчивость связи Si — C; так, аминометилтриметилсилан более стоек к расщеплению связи Si — C — N, чем аминометилпентаметилдисилоксан [15].

При гидролизе аминометилэтоксисиланов получены соответствующие силоксаны, содержащие азот [6]. В данной работе были изучены реакции хлорметилдиметилэтоксисилана и хлорметилметилдиэтоксисилана с морфолином, *o*-хлоранилином и диэтиламином. Было найдено, что морфолин реагирует с хлорметилметилдиэтоксисиланом по схеме:

$$2\,O\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\CH_2-CH_2\end{matrix}NH + ClCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow O\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\CH_2-CH_2\end{matrix}NCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2 + O\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \\CH_2-CH_2\end{matrix}NH \cdot HCl.$$

При этом выход морфолинметилметилдиэтоксисилана достигает 50%.

При взаимодействии хлоранилина с хлорметилметилдиэтоксисиланом и хлорметилдиметилэтоксисиланом получены *о*-хлорфениламинометилметилдиэтоксисилан и *о*-хлорфениламинометилдиметилэтоксисилан

$$2\,o\text{-}ClC_6H_4NH_2 + ClCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow o\text{-}ClC_6H_4NHCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2 + o\text{-}ClC_6H_4NH_2 \cdot HCl.$$

Изучение реакции между хлорметилтриметилсиланом и триметиламиноэтоксисиланом показало, что реакция идет по схеме:

$$(CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2 + ClCH_2Si(CH_3)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_3SiOC_2H_4NHCH_2Si(CH_3)_3 +$$
$$+ (CH_3)_3SiOC_2H_4NHCH_2Si(CH_3)_3 \cdot HCl + (CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2 \cdot HCl.$$

При этом образующийся 1,7-гексаметилметиламиноэтоксидисилан выделен с выходом 10%. Солянокислая соль 1,7-гексаметилметиламиноэтоксидисилана не была выделена в чистом виде, а при ее гидролизе получен триметил-(метиламиноэтанол)силан.

Триметиламиноэтоксисилан получали при взаимодействии гексаметилдисиланамина с этаноламином (выход 80—85%), а также при действии этаноламина на триметилхлорсилан с одновременным пропусканием аммиака. Реакция, вероятно, протекает так:

$$2(CH_3)_3SiCl + NH_3 \rightarrow (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 \xrightarrow{HOC_2H_4NH_2}$$
$$\rightarrow (CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2.$$

В таблице приведены физические свойства полученных новых соединений.

У фениламинометилдиэтоксисилана, полученного нами ранее [9], была исследована устойчивость связи Si—C при действии нуклеофильного и электрофильного реагентов. Фениламинометильная группа связана с кремнием, у которого имеются две этоксильные группы. В этом случае поляризуемость связи Si—C больше, чем у тетразамещенных силанов, содержащих аминогруппу в радикале. Следовало ожидать большей чувствительности к расщеплению Si — C-связи.

Гидролиз фениламинометилметилдиэтоксисилана в щелочной среде при 40 и 90° показал, что реакция идет по схеме:

$$x\,C_6H_5NHCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2 + 2x\,H_2O \xrightarrow{OH'} [C_6H_5NHCH_2CH_3SiO]_x + 2x\,C_2H_5OH. \quad (1)$$

Отщепляются этоксильные группы, а фениламинометильная группа в этих условиях остается связанной с кремнием. В процессе гидролиза образуется полимер, который имеет следующий состав в процентах: C 58,3; N 7,8 и Si 15,4 и соответствует составу полимера, указанному в уравнении (1). В нейтральной среде при 40 и 90° гидролиз идет также по схеме (1).

В кислой среде гидролиз протекает не только по этоксильным группам, но происходит незначительное расщепление Si—C-связи. При этом наблюдается с повышением кислотности среды заметное увеличение расщепле-

Таблица

№ по пор.	Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Выход в % от теорет.	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено
1	Морфолинметилдиметилэтоксисилан	$O(CH_2-CH_2)_2NCH_2-Si(CH_3)_2-OC_2H_5$	102—103 (18)	45,3	1,4455	0,9502	56,6	57,6
2	Морфолинметилметилдиэтоксисилан	$O(CH_2-CH_2)_2NCH_2-Si(CH_3)(OC_2H_5)-OC_2H_5$	110—112 (10)	50,0	1,4417	0,9818	62,8	63,0
3	о-Хлорфениламинометилдиметилэтоксисилан	$o-ClC_6H_4NHCH_2Si(CH_3)_2-OC_2H_5$	132—133 (6)	37,0	1,5115	1,065	68,56	68,45
4	о-Хлорфениламинометилметилдиэтоксисилан	$o-ClC_6H_4NHCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)-OC_2H_5$	132—133 (4)	34,9	1,5050	1,096	74,0	73,88
5	Диэтиламинометилметилдиэтоксисилан	$(C_2H_5)_2NCH_2Si(CH_3)(OC_2H_5)-OC_2H_5$	72—75 (11)	72,7	1,4210	0,877	63,3	63,30
6	Триметиламиноэтоксисилан	$(CH_3)_3SiOC_2H_4NH_2$	134—135 (745)	53	1,4165	0,856	39,14	39,2
7	1,7 Гексаметил (метиламиноэтокси)дисилан	$(CH_3)_3SiOC_2H_4NHCH_2Si(CH_3)_3$	76—78 (8)	10,5	1,4230	0,8305	67,15	67,36
8	Триметил-(2-метиламиноэтанол) силан *	$(CH_3)_3SiCH_2NHC_2H_4OH$	106—107 (27)	9,5	1,4490	0,9002	43,8	44,6

* Соединение получено ранее [7].

ния Si—C-связи с отрывом фениламинометильной группы. Реакция протекает по схеме:

$$x\, C_6H_5NHCH_2CH_3Si(OC_2H_5)_2 + 2x\, H_2O \xrightarrow{H'} 2x\, C_2H_5OH +$$
$$+ \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ -Si-O \\ CH_2NHC_6H_5 \end{array} \right]_n [CH_3SiO_{3/2}]_m + m \cdot C_6H_5NHCH_3. \quad (2)$$

Так, при гидролизе в 0,1 и 1,0 N растворах соляной кислоты получены полимеры с содержанием азота 7,5 и 5,8 % и выделено соответственно солянокислого метиланилина 0,5 и 2,2 *г* метиланилина.

При изучении реакции гидролиза фениламинометилметилдиэтоксисилана в щелочной среде при 40° был выделен кристаллический продукт, анализ которого показал, что он представляет собой 1,2,3-метил-1,2,3-фениламинометил-1,3-дигидрокситрисилоксан такого строения:

$$\begin{array}{ccccccccc} & CH_3 & & & CH_3 & & & CH_3 & \\ & | & & & | & & & | & \\ HO- & Si & -O- & & Si & -O- & & Si & -OH \\ & | & & & | & & & | & \\ & CH_2 & & & CH_2 & & & CH_2 & \\ & | & & & | & & & | & \\ & NH & & & NH & & & NH & \\ & | & & & | & & & | & \\ & C_6H_5 & & & C_6H_5 & & & C_6H_5 & \end{array}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика исходных продуктов. В работе были использованы следующие исходные вещества: хлорметилметилдиэтоксисилан, т. кип. 160—163°; n_D^{20} 1,4150; d_4^{20} 1,002: хлорметилдиметилэтоксисилан, т. кип. 131—134°; n_D^{20} 1,4195; d_4^{20} 0,9500; хлорметилтриметилсилан, т. кип. 94—96°; n_D^{20} 1,4200; триметилхлорсилан, т. кип. 56—58°; Cl′ 32,5%; морфолин, т. кип. 125—126°; n_D^{20} 1,4540; диэтиламин, т. кип. 55—56°; n_D^{20} 1,3890; *о*-хлоранилин, т. кип. 203—204°; d_4^{20} 1,2132; этаноламин, т. кип. 75—79° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4525; аммиак из баллона; гексаметилдисиланамин 125—127°; n_D^{20} 1,4078.

Получение морфолинметилметилдиэтоксисилана. В колбу помещали 18,2 *г* (0,1 *мол*) хлорметилметилдиэтоксисилана и 17,4 *г* (0,2 *мол*) морфолина, перемешивали реакционную смесь 5 *ч* при 100°. Осадок отделяли и промывали эфиром. Фильтрат разгоняли под вакуумом. Получено 9 *г* продукта с т. кип. 110—112° (10 *мм*); выход 50%; n_D^{20} 1,4417; d_4^{20} 0,9818; найдено MR 62,8; вычислено MR 63,03

Найдено %:	C 50,95; 50,85;	H 8,52; 8,60;	Si 11,8; 11,3;	N 6,8; 6,15
$C_{10}H_{23}SiO_3N$. Вычислено %:	C 51,5;	H 9,8;	Si 12,0;	N 6,0

Получение морфолинметилдиметилэтоксисилана. Аналогично получено 3,5 *г* продукта с т. кип. 102—103° (18 *мм*) из 7,7 *г* (0,05 *мол*) хлорметилдиметилэтоксисилана и 8,7 *г* (0,1 *мол*) морфолина; выход 45,3%; n_D^{20} 1,4455; d_4^{20} 0,9502; найдено MR 56,6; вычислено MR 57,6; найдено M 187; вычислено M 197

Найдено %:	C 53,5; 53,4;	H 10,26; 10,30;	Si 13,9: 13,8;	N 6,85; 6,25
$C_9H_{21}SiO_2N$. Вычислено %:	C 54,8;	H 10,66;	Si 14,2;	N 7,1

Получение *о*-хлорфениламинометилметилдиэтоксисилана. Аналогично получено из 30 *г* (0,16 *мол*) хлорметилметилдиэтоксисилана и 56,3 *г*

(0.49 *мол*) *о*-хлоранилина 15,3 *г* продукта с т. кип. 132—133° (4 *мм*): выход 34,9%: n_D^{20} 1,5050: d_4^{20} 1,096; найдено *MR* 74,01: вычислено *MR* 73,88; найдено *M* 267; вычислено *M* 273,5

Найдено %: C 52,56; 52,60; H 6,70; 6,94; Si 9,90; 9,70; N 5,12; 5,14; Cl 12,95; 12,5
$C_{12}H_{20}SiO_2NCl$. Вычислено %: C 52,65; H 7,31; Si 10,23; N 5,11; Cl 12,97

Получение *о*-хлорфениламинометилдиметилэтоксисилана. Аналогично из 25 *г* (0,16 *мол*) хлорметилдиметилэтоксисилана и 56,3 *г* (0,49 *мол*) *о*-хлоранилина получено 14,9 *г* продукта с т. кип. 132—133° (6 *мм*): выход 37%, n_D^{20} 1,5115; d_4^{20} 1,065: найдено *MR* 68,56: вычислено *MR* 68,45; найдено *M* 247,5; вычислено *M* 243,5

Найдено %: C 53,99; 53,60; H 6,58; 6,50; Si 12,5; N 5,3; 5,1; Cl 15,0
$C_{11}H_{18}SiONCl$. Вычислено %: C 54,2; H 7,39; Si 11,49; N 5,74; Cl 14,58

Получение диэтиламинометилметилдиэтоксисилана. Аналогично из 31,2 *г* (0,5 *мол*) хлорметилметилдиэтоксисилана и 109,6 *г* (1,5 *мол*) диэтиламина получено 80 *г* продукта с т. кип. 99—100° (30 *мм*); т. кип. 72—75° (11 *мм*): выход 72,7%; n_D^{20} 4210: d_4^{20} 0,8770; найдено *MR* 63,3; вычислено *MR* 63,39: найдено *M* 206; 202; вычислено *M* 219

Найдено %: C 55,7; 55,9; H 11,15; 11,30; N 6,74; 6,76; Si 12,57
$C_{10}H_{25}O_2SiN$. Вычислено %: C 54,8; H 11,4; N 6,4; Si 12,8

Получение триметил-(2-аминоэтокси)силана. а) В колбу помещали 219 *г* (2,0 *мол*) триметилхлорсилана и при перемешивании и охлаждении до 0° пропускали сухой ток аммиака и одновременно приливали из капельной воронки 122 *г* (2,0 *мол*) этаноламина. После окончания введения этаноламина прекращали пропускать аммиак и к густой кашеобразной массе приливали 500 *мл* сухого эфира. Реакционную смесь перемешивали 4 *ч* при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли эфиром. Фильтрат разогнали. Получено 145 *г* продукта с т. кип. 134—135°; выход 53%; n_D^{20} 1,4165; d_4^{20} 0,856; найдено *MR* 39,14; вычислено *MR* 39,2; найдено *M* 140; вычислено *M* 133

Найдено %: C 44,4; 44,5; H 10,8; 11,0; Si 21,2; 19,0; N 10,7; 10,9
$C_5H_{15}SiON$. Вычислено %: C 44,8; H 11,9; Si 20,0; N 10,4

б) В трехгорлую колбу помещали 33,8 *г* (0,21 *мол*) гексаметилдисиланамина и 25,7 *г* (0,27 *мол*) этаноламина и реакционную смесь перемешивали 2,4 *ч* при 70—80°. Продукт реакции разогнали. Получено 45 *г* продукта с т. кип. 134—136°; выход 80,6%: n_D^{20} 1,4165: d_4^{20} 0,860; найдено *MR* 39,07.

Получение 1,7-гексаметил-(метиламиноэтокси)дисилана и триметил-(метиламиноэтанол)силана. В реакционную колбу помещали 12,0 *г* (0,1 *мол*) хлорметилтриметилсилана и 24,6 *г* (0,2 *мол*) триметиламиноэтоксисилана и перемешивали при 100—120° 11 *ч*. После нагревания реакционная смесь представляла собой однородную жидкость, содержащую хлор-ион. Это указывало на то, что прошла реакция замещения, однако кристаллического осадка, характерного для солей амина, не наблюдалось. При разгонке продукта реакции было выделено 6,2 *г* не вошедшего в реакцию триметиламиноэтоксисилана и 2,5 *г* продукта с т. кип. 76—77° (8 *мм*); выход 10,5%; n_D^{20} 1,4230; d_4^{20} 0,8305; найдено *MR* 67,15; вычислено *MR*

67,36; найдено M 218; 220; вычислено M 219

Найдено %: C 48,8; 48,7; H 11,5; 11,3; Si 24,8; N 6,33; 6,54
$C_9H_{25}Si_2ON$. Вычислено %: C 49,3; H 11,4; Si 25,6; N 6,39

В колбе осталось 8,0 *г* вязкой, темно-желтой жидкости, содержащей хлор-ион. Кубовый остаток обработан 30%-ным раствором щелочи. Верхний слой отделен от водного, просушен над NaOH и разогнан. При разгонке продукта гидролиза получено 3,0 *г* гексаметилдисилоксана, т. кип. 98—100°; n_D^{20} 1,3770; d_4^{20} 0,768 и 1,5 *г* продукта с т. кип. 106—107° (27 *мм*); n_D^{20} 1,4490; d_1^{20} 0,9002; выход 9,5%; найдено MR 43,8; вычислено MR 44,6. Этот продукт представлял собой $(CH_3)_3SiCH_2NHC_2H_4OH$

Найдено %: C 48,2: 48,5; H 11,47; 11,49; Si 18,5; 18,0; N 10,2; 10,1
$C_6H_{17}SiON$. Вычислено %: C 48,98; H 11,56; Si 19,0; N 9,52

Литературные данные [7] для $(CH_3)_3SiCH_2NHC_2H_4OH$: т. кип. 101° (24 *мм*); n_D^{20} 1,4461; d_4^{20} 0,883.

Получение 1,2,3-трифениламинометил-1,2,3-триметил-1,3-дигидрокситрисилоксана. К 25,0 *г* 0,1 N раствора щелочи прибавили 17,0 *г* фениламинометилметилдиэтоксисилана и реакционную смесь перемешивали 30 *мин*. К образовавшейся белой эмульсии добавили 10 *г* спирта и 15 *г* эфира. Отделили эфирный слой от водного. Из эфирного слоя выделено 3,5 *г* белого кристаллического осадка. После перекристаллизации из эфира осадок имел т. пл. 157—158°; найдено M 537; вычислено M 511

Найдено %: C 56,59; 57,8; H 6,3; 6,7; Si 17,3; 15,8; N 8,1; $H_{акт}$ 0,77
$C_{24}H_{35}O_4Si_3N_3$. Вычислено %: C 56,36; H 6,84; Si 16,43; N 8,22; $H_{акт}$ 0,97

Гидролиз фениламинометилметилдиэтоксисилана. а) В кислой среде при 90°. Гидролиз проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с масляным затвором, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром. В колбу помещали 50 *г* 0,1 N раствора соляной кислоты. К нагретому до 90° раствору при перемешивании было добавлено в течение 30 *сек* 24,0 *г* (0,1 *мол*) фениламинометилметилдиэтоксисилана. Реакционную массу перемешивали 3 *ч* при 90±3°. Для лучшего разделения кремнеорганического полимера от водного слоя был добавлен эфир. Эфирный слой был отделен, промыт дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl′. Эфир выпарен в эксикаторе до постоянного веса. Получено 13,4 *г* гелеобразного полимера

Найдено %: C 53,95; 55,0; H 6,5; 6,7; Si 19,0; 18,6; N 7,1; 7,67
$(C_6H_5NHCH_2CH_3SiO)_x$. Вычислено %: C 58,18; H 6,6; Si 16,9; N 8,9

Оставшийся водный слой был обработан щелочью. При этом соль амина переходит в свободное основание. Полученный амин экстрагировали эфиром, сушили над NaOH. В сухой эфирный раствор пропустили сухой ток HCl. Получено 0,5 *г* белого кристаллического осадка с т. пл. 120°; Cl′ 22%; Si — нет.

При гидролизе 24,0 *г* (0,1 *мол*) фениламинометилметилдиэтоксисилана 1,0 N раствором соляной кислоты при 90° получено 8,0 *г* хрупкого гелеобразного полимера

Найдено %: Si 19,7; 19,8; N 6,0; 5,7

Из водного слоя было получено 2,2 *г* вещества с т. кип. 75—80° (10 *мм*), которое при действии сухого HCl образует белый кристаллический осадок с т. пл. 119°; Cl′ 23%.

б) В щелочной среде при 90°. К 50 *г* 0,1 N раствора едкого натра, нагретого до 90°, добавлено при перемешивании 24,0 *г* (0,1 *мол*)

фениламинометилметилдиэтоксисилана и перемешивали 3 *ч* при этой температуре. После этого смесь была охлаждена и добавлен эфир. Эфирный слой отделен, промыт дистиллированной водой до отрицательной реакции на OH′ (по фенолфталеину) и обработан два раза слабым раствором соляной кислоты для перевода в соль свободного амина, который мог образоваться при разрыве связи Si — C и находиться в кремнеорганическом полимере. После этого эфирный слой был промыт дистиллированной водой до отрицательной реакции на Cl′. Эфир выпарен в эксикаторе до постоянного веса

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5NHCH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>SiO\right)_x$$

Найдено %: C 58,37; 58,45; H 7,12; 7,00; Si 15,3; 15,5; N 7,5; 7,8
Вычислено %: C 58,18; H 6,6; Si 16,9; N 8,4

В водном растворе соли метиланилина не обнаружено.

в) В щелочной среде при 40°. К 25,0 *г* 0,1 *N* раствора щелочи, нагретого до 40°, было добавлено 12,0 *г* (0,05 *мол*) фениламинометилметилдиэтоксисилана. Реакционная смесь перемешивалась 3 *ч* при этой температуре. Для лучшего отделения полимера от водного слоя добавлен эфир. Водный слой был отделен и экстрагирован 2 раза эфиром. Эфирные вытяжки были соединены с эфирным слоем и промыты дистиллированной водой до отрицательной реакции на OH′. Из эфирного слоя был выпарен эфир под вакуумом, после этого остаток был прогрет до 80° (3 *мм*) (в парах) для отгонки метиланилина, который мог образоваться в результате разрыва связи Si — C. Ничего не отогнали. Получено вязкого полимера 7,7 *г* (теоретически должно быть 8,2 *г*)

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5NHCH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>SiO\right)_x$$

Найдено %: C 58,3; 58,0; H 6,9; 6,2; Si 17,9; 16,5; N 6,9; 6,5
Вычислено %: C 58,18; H 6,6; Si 16,9; N 8,4

г) В кислой среде при 40°. К 25,0 *г* 0,1 *N* раствора соляной кислоты, нагретой до 40°, было прибавлено 12,0 *г* (0,05 *мол*) фениламинометилметилдиэтоксисилана, и смесь перемешивалась при этой температуре 3 *ч*. После окончания гидролиза к охлажденной смеси были добавлены эфир и 2,5 *мл* 1,0 *N* раствора NaOH для нейтрализации кислоты и перевода соли амина в свободное основание. Водный слой был отделен и экстрагирован 2 раза эфиром. Эфирный слой был слит вместе с эфирными вытяжками, промыт до отрицательной реакции на Cl′ и OH′. После удаления эфира остаток нагревали и получили

Фр. I, т. кип. 68—70° (5 *мм*); 1,5 *г*; n_D^{20} 1,5622
Фр. II, т. кип. 70—75° (5 *мм*); 1,4 *г*; n_D^{20} 1,5640
Полимер в количестве 3,6 *г*.

Анализ полимера:

Найдено %: C 54,8; 55,2; H 6,8; 6,7; Si 18,3; 18,2; N 7,5; 7,0

Фракции I и II были растворены в эфире и через эфирные растворы пропущен ток сухого HCl. Полученные продукты имели:

Фр. I, Cl′ 22,5 %; Si 1,6%; т. пл. 119°
Фр. II, Cl′ 22,9 %; Si нет; т. пл. 120°

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция замещения галоида в α-положении к атому кремния в метильном радикале на амино-группу. Получены новые кремнеорганические соединения: морфолинметилметилдиэтоксисилан, морфолинметилдиметилэтоксисилан, *о*-хлорфениламинометилдиметилэтоксисилан, *о*-хлор-

фениламинометилметилдиэтоксисилан, диэтиламинометилметилдиэтоксисилан, триметиламиноэтоксисилан, триметил-(N-метиламиноэтанол)силан, 1,7-гексаметил-(N-метиламиноэтокси)дисилан.

2. Исследована устойчивость кремнийуглеродной связи у фениламинометилметилдиэтоксисилана в кислой, щелочной и нейтральной водных средах при температурах 40° и 90° и показано, что в изученных условиях в щелочной и нейтральной средах Si — C-связь не разрушается. В кислой среде имеет место незначительное расщепление Si—C-связи с отрывом фениламинометильной группы, причем с повышением кислотности среды увеличивается расщепление Si — C-связи.

3. При изучении гидролиза фениламинометилметилдиэтоксисилана в щелочной среде было выделено кристаллическое вещество, которое представляет собой 1,2,3-триметил-1,2,3-трифениламинометил-1,3-дигидрокситрисилоксан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Долгов и О. К. Панина, ЖОХ, № 6, 1129 (1948).
2. R. Benkeser, P. Brumfield, J. Am. Chem. Soc. 72, 2534 (1952).
3. R. Benkeser, H. Landesman, J. Am. Chem. Soc. 76, № 3, 904 (1954).
4. H. Cilmann, M. Plunkett, J. Dunn, J. Am. Chem. Soc. 73, № 4, 1868 (1951).
5. J. Noll, J. Speier, J. Am. Chem. Soc. 2386452 (1945); C. A. 40, № 3, 6037 (1946).
6. J. Noll, J. Speier, J. Am. Chem. Soc. 73, № 8, 3861 (1951).
7. Англ. пат. 686068 14. I. 1953; C. A. 48, 6, 3385a (1954).
8. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР ОХН 1955, 768.
9. К. А. Андрианов и Л. М. Волкова, ДАН 98, № 1, 67 (1954).
10. Ам. пат. 2567131, 4. XI. 1951; C. A. 46, № 6, 2564д (1952).
11. Франц. пат. 1036843 11. IX. 1953; РЖХим, № 18, 41312п (1955).
12. Брит. пат. 697684, 30. IX. 1953; C. A. 49, № 3, 1778a (1955).
13. P. D. George, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc. 77, № 13, 3493 (1955).
14. F. Kipping, J. Bleakburn, J. Chem. Soc. 1935, 1085.
15. D. Cooper, J. Am. Chem. Soc. 76, № 14, 3716 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

ГИЛЬМ КАМАЙ и Н. А. ЧАДАЕВА

О РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРАНГИДРИДОВ ФЕНИЛАРСИНИСТОЙ И АЛКИЛМЫШЬЯКОВИСТЫХ КИСЛОТ С ТРИЭТИЛФОСФИТОМ И ТРИЭТИЛАНТИМОНИТОМ

В 1953 г. Камай и Хисамова [1] проводили синтезы (1) и (2) по получению циклических эфиров диалкоксифосфонмышьяковистой кислоты, но они оказались безуспешными:

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> As-Cl + NaP(O)(OR)_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> As-P(O)(OR)_2 + NaCl \qquad (1)$$

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> AsCl + P(OR)_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> As-P\begin{matrix} (OR)_2 \\ \backslash O[R] \\ [Cl] \end{matrix} \longrightarrow RCl +$$

$$+ \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!> As-P(O)(OR)_2 \qquad (2)$$

В настоящем сообщении изложены данные, полученные нами при изучении реакции взаимодействия хлорангидридов этилмышьяковистой, диэтилмышьяковистой, фениларсинистой кислот с триэтилантимонитом и хлорангидрида диэтилмышьяковистой кислоты с триэтилфосфитом.

При действии равномолекулярного количества хлорангидрида диэтилмышьяковистой кислоты с триэтилфосфитом в среде абсолютного этилового эфира и азота вместо ожидаемого диэтилфосфонмышьяковистого эфира со связью As — P нам удалось выделить в химически чистом виде триэтилфосфат, красный фосфор и загрязненный триэтиларсенит. Механизм этой сложной реакции нами подробно не изучен. Далее при взаимодействии хлорангидрида диэтилмышьяковистой кислоты с триэтилантимонитом вместо ожидаемого диэтиларсонсурьмянистого эфира со связью As—Sb нами были синтезированы триэтиларсенит и диэтоксихлорстибин по следующей схеме:

$$(C_2H_5O)_2AsCl + (C_2H_5O)_3Sb \longrightarrow (C_2H_5O)_2Sb\begin{matrix} \vdots\, OC_2H_5 \\ Cl \;\vdots\, As(OC_2H_5)_2 \end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2SbCl + (C_2H_5O)_3As$$

Идет ли данная реакция взаимодействия с образованием промежуточного стибинового соединения или ониевого производного, нами пока

не установлено. Течение реакции можно объяснить еще так, что этиловый эфир сурьмянистой кислоты, вероятно, реагирует с хлорангидридом диэтилмышьяковистой кислоты как алкоголят трехвалентной сурьмы аналогично схеме Вильямсона:

$$RONa + R'X \rightarrow ROR' + NaX;$$
$$(RO)_3Sb + R'X \rightarrow ROR' + (RO)_2SbX.$$

Подобный простой обмен этоксигруппы на хлор происходит и при взаимодействии триэтилантимонита с хлорангидридом моноэтилмышьяковистой кислоты или с фенилдихлорарсином:

$$C_2H_5OAsCl_2 + (C_2H_5O)_3Sb \rightarrow (C_2H_5O)_3As + C_2H_5OSbCl_2;$$
$$C_6H_5AsCl_2 + (C_2H_5O)_3Sb \rightarrow C_6H_5As(OC_2H_5)_2 + C_2H_5OSbCl_2.$$

Треххлористый мышьяк реагирует с этиловым эфиром сурьмянистой кислоты, образуя в основном хлорангидриды диэтилмышьяковистой кислоты и этоксидихлорстибина:

$$(C_2H_5O)_3Sb + AsCl_3 \rightarrow C_2H_5OSbCl_2 + (C_2H_5O)_2AsCl.$$

В согласии с указанными реакциями находятся и реакции обмена атома мышьяка в трифениларсине на фосфор или атома сурьмы в трифенилстибине на мышьяк, изученные ранее Крафтом и Нейманом [2]:

$$4(C_6H_5)_3As + P_4 \rightarrow 4(C_6H_5)_3P + As_4;$$
$$4(C_6H_5)_3Sb + As_4 \rightarrow 4(C_6H_5)_3As + Sb_4.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества — этиловый эфир сурьмянистой кислоты — был получен по способу Меервейна и Берзина [3]: т. кип. 94—95° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4946. Хлорангидриды моноэтил- и диэтилмышьяковистой кислоты синтезированы по методике, разработанной нашей лабораторией [4].

Взаимодействие хлорангидрида диэтилмышьяковистой кислоты с этиловым эфиром фосфористой кислоты. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником, трубкой для подвода азота и капельной воронкой, помещалось 21,3 *г* хлорангидрида диэтилмышьяковистой кислоты и 60 *мл* сухого эфира. К этому раствору прибавлялось по каплям 17,6 *г* триэтилфосфита, растворенного в 40 *мл* этилового эфира. Реакция взаимодействия проводилась в токе азота и при размешивании. После смешивания реакционная смесь оставлялась при комнатной температуре в течение 4 дней. Затем выделившийся осадок темно-красного цвета был отфильтрован в токе азота. Полученный совершенно прозрачный бесцветный фильтрат вскоре начал темнеть и выделять красноватый осадок. После удаления выделившегося осадка и отгонки растворителя оставшаяся жидкость перегнана; получено: фракция I с т. кип. 45—67° (14—12 *мм*); 12,2 *г*; фракция II с т. кип. 86—89° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4025; 10,5 *г*; остаток в колбе—жидкость темно-красного цвета 0,6 *г*. После повторной перегонки из фракции I получено вещество с т. кип. 59—61° (19 *мм*) и n_D^{19} 1,4395; найдено As 31,45; 31,44%; P 1,00, 1,31%.

Фракция II с т. кип. 86—93° (11 *мм*) оставлялась в запаянной трубке на 2 месяца при комнатной температуре. Далее выделившийся при стоянии осадок красного цвета отфильтрован. Бесцветный фильтрат перегнан в вакууме, причем было выделено 6,3 *г* вещества с т. кип. 94° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4030; d_4^{20} 1,0715

Найдено %: P 17,27
$C_6H_{15}O_4P$. Вычислено %: P 17,01

По другим константам и свойствам полученное вещество было идентично с этиловым эфиром фосфорной кислоты [5].

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с хлорангидридом диэтилмышьяковистой кислоты. В перегонную колбу Арбузова, снабженную капельной воронкой, холодильником и термометром, доходящим до дна колбы, помещалось 10,6 *г* хлорангидрида диэтилмышьяковистой кислоты и к нему прикапывалось 13,7 *г* этилового эфира сурьмянистой кислоты, причем выделялись белые кристаллы и температура смеси повышалась от 22 до 56°. По окончании прибавления триэтоксистибина реакционная смесь нагревалась на масляной бане в течение часа до температуры 150°, затем капельная воронка убиралась и производилась перегонка в вакууме. Были получены следующие фракции: фракция I с т. кип. 63—65° (16 *мм*): 10,7 *г*; фракция II с т. кип. 65—110° (14 *мм*); 2,2 *г* и фракция III с т. кип. 111—120° (14 *мм*): 8,8 *г*. При вторичной перегонке из фракции I получено 8,2 *г* вещества с т. кип. 57° (10 *мм*): n_D^{20} 1,4320

Найдено %: As 35,43; 35,41
$C_6H_{15}O_3As$. Вычислено %: As 35,65

По данным анализа на мышьяк и физическим константам выделенное вещество является чистым этиловым эфиром мышьяковистой кислоты, идентичным ранее изученному препарату [6].

Из фракции III при повторной перегонке выделено кристаллическое вещество с т. кип. 110—112° (11 *мм*) и т. пл. 105—106°

Найдено %: Sb 49,14; 49,35; Cl 14,28; 14,26
$(C_2H_5O)_2SbCl$. Вычислено %: Sb 49,23; Cl 14,34

Следовательно, выделенное кристаллическое вещество является хлорангидридом диэтилсурьмянистой кислоты.

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с хлорангидридом моноэтилмышьяковистой кислоты. Аналогично вышеописанному в колбу помещалось 14,3 *г* хлорангидрида моноэтилмышьяковистой кислоты, к нему прикапывалось 19,2 *г* этилового эфира сурьмянистой кислоты, причем температура смеси повышалась от 24 до 80°. После непродолжительного нагревания смесь перегонялась в вакууме. Были выделены следующие фракции: фракция I с т. кип. 56—60° (12 *мм*); 14,4 *г*; фракция II с т. кип. 115—118° (12 *мм*) и с т. пл. 112—113°; 17,7 *г*. Фракция I анализировалась без дополнительной перегонки

Найдено %: As 35,89; 36,03
$(C_2H_5O)_3As$. Вычислено %: As 35,65

Из фракции II при вторичной перегонке была выделена узкая фракция с т. кип. 117—118° (10 *мм*)

Найдено %: Sb 51,24; 51,34; Cl 30,03
$C_2H_5OSbCl_2$. Вычислено %: Sb 51,22; Cl 29,83

Итак, по данным анализа продуктами взаимодействия этилового эфира сурьмянистой кислоты с хлорангидридом моноэтилмышьяковистой кислоты являются этиловый эфир мышьяковистой кислоты и этоксидихлорстибин, ранее описанный Арбузовым и Самойловой [7].

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с треххлористым мышьяком. В реакционную колбу взято 12,3 *г* треххлористого мышьяка и к нему по каплям прилито 17,4 *г* этилового эфира сурьмянистой кислоты, причем температура смеси поднялась до 60°. Далее содержимое колбы нагревалось на масляной бане до 120° в течение часа. После охлаждения белые кристаллы были отфильтрованы и фильтрат был перегнан в вакууме, причем выделены две фракции: фракция 1 с т. кип. 51—53° (12 *мм*); 3 *г*; n_D^{20} 1,4675; фракция II с т. кип. 53—54° (12 *мм*); 10,2 *г*; n_D^{20} 1,4645.

При вторичной перегонке фракции II было получено вещество с т. кип. 53° (12 *мм*); n_D^{20} 1,4640

Найдено %: As 36,77; Cl 15,95; 16,3
$(C_2H_5O)_2AsCl$. Вычислено %: As 37,36; Cl 17,68

Выделенное вещество является загрязненным хлорангидридом диэтилмышьяковистой кислоты, ранее описанным одним из нас [4]. Кристаллический продукт также перегнан в вакууме. Было получено вещество с т. кип. 109—114° (12 *мм*) и т. пл. 95—100°. По всей вероятности это вещество является этоксидихлорстибином, загрязненным треххлористой сурьмой.

Взаимодействие этилового эфира сурьмянистой кислоты с фенилдихлорарсином. При смешивании 11,2 *г* фенилдихлорарсина и 13,0 *г* этилового эфира сурьмянистой кислоты, аналогично вышеописанному, температура смеси повышалась от 23 до 74°. Далее реакционная смесь нагревалась на масляной бане до температуры 140° в продолжение часа. Выделившиеся при охлаждении до —5° кристаллы были отфильтрованы. Фильтрат разгонялся под вакуумом (12 *мм*) из колбы с колонкой Видмера. Получены следующие фракции: фракция I с т. кип. 113—114°; n_D^{20} 1,5455; 3,1 *г*; фракция II с т. кип. 115—116°; n_D^{20} 1,5485; 6,1 *г*; фракция III с т. кип. 117—118°; n_D^{20} 1,5450; 1,2 *г*.

Фракция II анализировалась без дополнительной разгонки

Найдено %: As 30,63; 30,57
$C_{10}H_{15}O_2As$. Вычислено %: As 30,94

Данные анализа на мышьяк говорят, что эта фракция является чистым этиловым эфиром фениларсинистой кислоты (d_4^{20} 1,3953). Кристаллы промывались сухим бензолом, дважды петролейным эфиром и после сушки в вакуум-эксикаторе анализировались

Найдено %: Sb 50,87; 50,65; Cl 28,13
$C_2H_5OSbCl_2$. Вычислено %: Sb 51,22; Cl 29,83

Кристаллы по своим другим свойствам идентичны с кристаллами этоксидихлорстибина.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии хлорангидрида диэтилмышьяковистой кислоты с триэтилфосфитом этиловый эфир диэтилфосфонмышьяковистой кислоты со связью As — P не образуется. При этой реакции выделены триэтилфосфат и триэтиларсенит.

2. Показано, что при взаимодействии хлорангидридов алкилмышьяковистых и фениларсинистой кислот с триэтилантимонитом происходит простой обмен алкоксигруппы на хлор с образованием средних эфиров мышьяковистой и фениларсинистой кислот и соответствующих алкоксихлорстибинов.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала АН СССР

Поступило
30.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Камай и З. Л. Хисамова, ЖОХ **23**, 1323 (1953).
2. F. Krafft, R. Neumann, Ber. **34**, 565 (1901).
3. H. Meerwein, Th. Bersin, Ann. **476**, 138 (1929).
4. Г. Камай и З. Л. Хисамова, ЖОХ **24**, 126 (1956).
5. А. Е. Арбузов и А. А. Иванов, ЖРФХО **47**, 2015 (1915); Избр. труды А. Е. Арбузова, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 296.
6. Г. Камай, ЖОХ **17**, 553 (1947); Г. Камай и К. И. Кузьмин, ЖОХ, Сб. т. I, 223 (1953).
7. Б. А. Арбузов и О. Д. Самойлова, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 417.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

Б. М. МИХАЙЛОВ, Т. В. КОСТРОМА и Н. С. ФЕДОТОВ

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 15. БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С АСИММЕТРИЧЕСКИМ АТОМОМ БОРА

Соединения координационно-четырехвалентного бора обладают тетраэдрической конфигурацией. Это было доказано Безекеном [1] путем расщепления борсалициловой кислоты (I), представляющей собой молекулярно-асимметричный спирановый комплекс. Комплексные органические соединения бора с центром асимметрии, т. е. соединения, в которых атом бора соединен с четырьмя различными радикалами, до сих пор не были получены

$$\left[\begin{array}{c} C_6H_4(\text{–C(=O)–O–})(\text{–O–}) \; B \; (\text{–O–})(\text{–O–C(=O)–})C_6H_4 \end{array} \right] H$$

(I)

Синтез борорганических соединений с асимметрическим атомом бора (VI) удалось осуществить, используя хлорпроизводные борорганических соединений, получаемые по недавно открытой нами реакции между эфирами борорганических кислот и пятихлористым фосфором [2, 3].

Путь синтеза представлен на нижеследующей схеме:

$$ArB(OR_2) \xrightarrow{PCl_5} \underset{(II)}{ArB{<}^{Cl}_{OR}} \xrightarrow{Ar'MgX} \underset{(III)}{{}^{Ar}_{Ar'}{>}B-OR} \xrightarrow{PCl_5}$$

$$\rightarrow \underset{(IV)}{{}^{Ar}_{Ar'}{>}BCl} \xrightarrow{Ar''MgX} \underset{(V)}{Ar-\overset{Ar'}{\underset{Ar''}{B}}} \xrightarrow{Ar'''Li} \underset{(VI)}{\left[Ar-\overset{Ar'}{\underset{Ar''}{B}}-Ar'''\right]Li.}$$

Хлорэфиры вида $ArB{<}^{Cl}_{OR}$ (II), образующиеся при действии одного эквивалента пятихлористого фосфора на эфиры арилборных кислот [3], обладают сравнительно подвижным атомом хлора. Они способны вступать в реакции с магнийорганическими соединениями, обменивая галоид на углеводородный радикал и превращаясь в эфиры диарилборных кислот (III).

Таким путем, действуя *о*-толилмагнийбромидом на изобутиловый эфир фенилхлорборной кислоты (II, Ar = C_6H_5), нами был получен с выходом

62% изобутиловый эфир фенил-*o*-толилборной кислоты (VII). Аналогично был синтезирован эфир *o*-толил-*p*-бромфенилборной кислоты (VIII) из эфира *o*-толилхлорборной кислоты (II, $Ar = CH_3 \cdot C_6H_4$) и *p*-бромфенилмагнийбромида. Третий представитель эфиров несимметричных диарилборных кислот — эфир фенил-*p*-хлорфенилборной кислоты (IX) — был получен действием *p*-хлорфенилмагнийбромида на эфир фенилборной кислоты

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ o\text{-}CH_3C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! B - OC_4H_9\text{-}i \qquad \begin{matrix} o\text{-}CH_3C_6H_4 \\ p\text{-}BrC_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! B - OC_4H_9\text{-}i \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ p\text{-}ClC_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! B - OC_4H_9\text{-}i$$

(VII) (VIII) (IX)

Следующий этап синтеза — получение диарилборхлоридов — осуществлялся реакцией между эфирами диарилборных кислот и пятихлористым фосфором [2]. Действием пятихлористого фосфора на эфир фенил-*o*-толилборной кислоты был получен с выходом 67% хлористый фенил-*o*-толилбор (X), а из эфира фенил-*p*-хлорфенилборной кислоты синтезирован хлористый фенил-*p*-хлорфенилбор (XI)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ o\text{-}CH_3C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! BCl \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ p\text{-}ClC_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! BCl.$$

(X) (XI)

Диарилборхлориды легко гидролизуются водой. При действии воды хлориды (X) и (XI) превращаются в комплексные соединения — гидраты фенил-*o*-толилборной (XII) и фенил-*p*-хлорфенилборной (XIII) кислот

$$C_6H_5 - B(OH)(o\text{-}C_6H_4CH_3) \leftarrow OH_2 \qquad C_6H_5 - B(OH)(p\text{-}C_6H_4Cl) \leftarrow OH_2$$

(XII) (XIII)

Такого же рода соединения $\left[Ar_2B\begin{matrix} OH \\ \nwarrow OH_2 \end{matrix}\right]$ получаются при гидролизе эфиров дифенилборной и ди-*p*-хлорфенилборной кислот [4, 5].

Кислоты типа $Ar_2B\begin{matrix} OH \\ \nwarrow OH_2 \end{matrix}$, дающие соли вида $[Ar_2B(OH)_2]^- Me^+$, рассматриваются как производные кислоты $[B(OH)_4]H$ [или $(HO)_3B \leftarrow OH_2$] названной нами (в отличие от борной кислоты) борениевой кислотой. В соответствии с этим названием кислоты типа $Ar_2B\begin{matrix} OH \\ \nwarrow OH_2 \end{matrix}$ называются диарилборениевыми кислотами.

Образующиеся в первой стадии гидролиза диарилборхлоридов диарилборные кислоты Ar_2BOH являются ангидрокислотами (по терминологии теории кислот и оснований Вернера) или ансольвокислотами [6] (если рассматривать их отношение к любым растворителям, а не только к воде).

Действительно, эти вещества хотя и содержат подвижные атомы водорода, однако они функционируют не как протонные кислоты; они реагируют с с водой, так же как и арилборные кислоты [7], не как доноры протонов по схеме

$$Ar_2BOH + H_2O \rightarrow Ar_2BO^- + H_3^+O,$$

а образуют с ней гидраты — аквокислоты по терминологии Вернера.

Эти аквокислоты реагируют с основаниями уже как водородные кислоты; в водном растворе они диссоциируют по схеме

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar - \\ HO \end{matrix} > B \leftarrow O \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} + H_2O \longrightarrow [Ar_2B(OH)_2]^- + H_3^+O,$$

а их реакция со щелочами выражается уравнением:

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar - \\ HO \end{matrix} > B \leftarrow O \begin{matrix} H \\ \\ H \end{matrix} + OH^- \longrightarrow \left[Ar_2B \begin{matrix} OH \\ \\ OH \end{matrix} \right]^- + H_2O.$$

Диарилборхлориды (IV) так же, как и хлорэфиры, способны вступать в реакцию с реактивами Гриньяра, превращаясь при этом в триарильные соединения бора.

При взаимодействии дифенилборхлорида с *o*-толилмагнийбромидом получается дифенил-*o*-толилбор (XIV). Если исходить из несимметричного диарилборхлорида, то таким путем возможно получить ранее не известные полностью несимметричные бортриарилы вида BArAr′Ar″ (V).

Так, действием *p*-толилмагнийбромида на фенил-*o*-толилборхлорид удалось получить фенил-*o*-толил-*p*-толилбор (XV)

$$(C_6H_5)_2B - C_6H_4CH_3\text{-}o \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ o\text{-}CH_3C_6H_4 \end{matrix} > B - C_6H_4CH_3\text{-}p \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ o\text{-}CH_3C_6H_4 \end{matrix} > B - C_6H_4Cl\text{-}p,$$

(XIV) (XV) (XVI)

а из фенил-*p*-хлорфенилборхлорида и *o*-толилмагнийбромида был синтезирован фенил-*o*-толил-*p*-хлорфенилбор (XVI).

С литийароматическими соединениями диарилборхлориды (IV) реагируют более энергично, чем с реактивами Гриньяра, однако при этом реакция обмена галоида на радикал осложняется вторичным процессом. Получающийся в первой стадии триарилбор реагирует дальше с литийарилом, образуя комплексное соединение. Так, при действии фениллития на дифенилборхлорид, наряду с дифенил-*o*-толилбором был получен также дифенил-ди-*o*-толилборениат лития (XVII)

$$(C_6H_5)_2BCl \xrightarrow{o\text{-}CH_3C_6H_4Li} (C_6H_5)_2B\cdot C_6H_4CH_3\text{-}o \xrightarrow{o\text{-}CH_3C_6H_4Li} [(C_6H_5)_2B(C_6H_4CH_3\text{-}o)_2]^-Li^+.$$

(XVII)

Последний этап на пути к синтезу борорганических соединений с асимметрическим атомом бора заключался в присоединении к несимметричному бортриарилу литийорганического соединения. При действии эфирата α-нафтиллития на фенил-*o*-толил-*p*-толилбор был получен в виде диэфирата фенил-*o*-толил-*p*-толил-α-нафтилборениат лития (XVIII), в ко-

тором координационно-четырехвалентный отрицательный бор соединен с четырьмя различными углеводородными радикалами

(XVIII)

где $Э = (C_2H_5)_2O$.

При прибавлении хлористого калия к водному раствору литиевой соли (XVIII) выделяется плохо растворимая в воде соответствующая калиевая соль.

Аналогично из фенил-*o* толил-*p*-хлорфенилбора и α-нафтиллития была получена литиевая соль фенил-*o*-толил-*p*-хлорфенил-α-нафтилборениевой кислоты (XIX), также включающая в свой состав две молекулы эфира

(XIX)

Калиевая соль фенил-*o*-толил-*p*-хлорфенил-α-нафтилборениевой кислоты также плохо растворима в воде и выделяется из водного раствора соли (XIX) при добавлении к ее водному раствору соли калия.

При взаимодействии дифенил-*o*-толилбора и α-нафтиллития образуется в виде диэфирата дифенил-*o*-толил-α-нафтилборениат лития — борениевая соль типа

$$[Ar_2BAr'Ar''] Li \overset{\swarrow Э}{\underset{\nwarrow Э}{}} \quad (XX),$$

где: $Ar = C_6H_5$; $Ar' = o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 -$; $Ar'' = \alpha\text{-}C_{10}H_7 -$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции с борорганическими соединениями проводились в атмосфере азота.

Изобутиловый эфир фенил-*o*-толилборной кислоты (VII). В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода азота, помещался раствор

19,6 *г* изобутилового эфира фенилхлорборной кислоты [3] в 50 *мл* абсолютного эфира. К нагреваемому до кипения раствору прибавлялся в течение 2 *ч* реактив Гриньяра, приготовленный из 2,9 *г* магния, 20,5 *г* *o*-бромтолуола и 100 *мл* эфира. Затем реакционная масса кипятилась 7 *ч* и была оставлена до следующего дня. Растворитель отгонялся, к остатку прибавлялось 50 *мл* изопентана; масса перемешивалась, осадок отфильтровывался и промывался изопентаном. От маточного раствора отгонялся растворитель, и остаток фракционировался. Получено 15,8 *г* изобутилового эфира фенил-*o*-толилборной кислоты с т. кип. 156—159° (9,5 *мм*); выход составляет 62,1% от теорет.; d_4^{20} 0,9714; n_D^{20} 1,5370; *MR* 81,068

Найдено %: B 4,27; Ar 66,50
$C_{17}H_{21}BO$. Вычислено %: B 4,36; Ar 66,59

Изобутиловый эфир *o*-толил-*p*-бромфенилборной кислоты (VIII). К 21 *г* изобутилового эфира *o*-толилхлорборной кислоты [3], разбавленного 50 *мл* эфира, прибавлялся в течение 1,5 *ч* при перемешивании *p*-бромфенилмагнийбромид, приготовленный из 2,88 *г* магния, 28,3 *г* *p*-дибромбензола и 200 *мл* эфира. Образовывался объемистый белый осадок. Реакционная масса нагревалась в течение 7 *ч* с обратным холодильником, затем эфир отгонялся, а остаток обрабатывался изопентаном. Осадок отфильтровывался, растворитель отгонялся и остаток фракционировался. Получено 11,5 *г* изобутилового эфира *o*-толил-*p*-бромфенилборной кислоты (34,7% от теорет.); d_4^{20} 1,1758; n_D^{20} 1,5615; *MR* 89,90

Найдено %: B 3,36; Ar 74,02
$C_{17}H_{20}OBBr$. Вычислено %: B 3,32; Ar 74,60

Изобутиловый эфир фенил-*p*-хлорфенилборной кислоты (IX). К 46,7 *г* (0,2 *мол*) изобутилового эфира фенилборной кислоты, растворенным в 100 *мл* эфира, при охлаждении до —65— —70° и перемешивании прибавлялся в течение 2 *ч* *p*-хлорфенилмагнийбромид, полученный из 5,3 *г* магния, 42,1 *г* *p*-хлорбромбензола и 400 *мл* эфира. Затем реакционная масса перемешивалась в течение 5 *ч* при —65— —70° и оставлялась на ночь. Далее реакционная смесь разлагалась 150 *мл* 5%-ной серной кислоты, извлекалась эфиром и эфир отгонялся. К остатку прибавлялось 100 *мл* изобутилового спирта и смесь спирта с водой медленно отгонялась. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 26,6 *г* изобутилового эфира фенил-*p*-хлорфенилборной кислоты с т. кип. 137—139° (2 *мм*); выход 44,4% от теорет.; d_4^{20} 1,0351; n_D^{20} 1,5432; *MR* 83,03

Найдено %: C 70,55; H 6,92; B 3,86
$C_{16}H_{18}BOCl$. Вычислено %: C 70,50; H 6,97; B 3,97

Хлористый фенил-*o*-толилбор (X). К 26 *г* изобутилового эфира фенил-*o*-толилборной кислоты, помещенным в колбу Кляйзена, прибавляли порциями при периодическом встряхивании 23,5 *г* пятихлористого фосфора. После прибавления первой порции реакционная масса подогревалась до начала реакции, а затем реакция шла при самопроизвольном разогревании. По окончании реакции из реакционной смеси отгонялся в вакууме хлористый изобутил и хлорокись фосфора. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Получилось 16 *г* фенил-*o*-толилборхлорида с т. кип. 143—146° (7 *мм*); выход 67,2% от теорет.; d_4^{20} 1,090

Найдено %: B 5,19; Cl 16,00; Ar 78,50
$C_{13}H_{12}BCl$. Вычислено %: B 5,12; Cl 16,50; Ar 78,33

Фенил-*o*-толилборениевая кислота (XII). 0,98 *г* фенил-*o*-толилборхлорида встряхивались в делительной воронке с 2 *мл* воды. Образовавшаяся

кислота извлекалась изопентаном, растворитель отгонялся в вакууме и остаток выдерживался в вакууме при 3 *мм* до постоянной убыли в весе. Получено 0,75 *г* вещества в виде жидкости, имеющей состав $C_{13}H_{15}BO_2$. Кислота неустойчива и при стоянии постепенно превращается в ангидрид фенилборной кислоты; выход 84,2% от теорет.

Найдено %: B 5,38; Ar 78,51
$C_{13}H_{15}BO_2$. Вычислено %: B 5,15; Ar 78,507

Хлористый фенил-*p*-хлорфенилбор (XI). К 47 *г* изобутилового эфира фенил-*p*-хлорфенилборной кислоты, помещенному в колбу Кляйзена, порциями прибавлялось при энергичном встряхивании 35,9 *г* пятихлористого фосфора. Реакция начиналась самопроизвольно и с значительным разогреванием. После окончания реакции из реакционной смеси быстро отгонялись в вакууме хлористый изобутил и хлорокись фосфора. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 17,2 *г* фенил-*p*-хлорфенилборхлорида с т. кип. 135—140° (7 *мм*); выход 47% от теорет.; d_4^{20} 1,145

Найдено %: B 4,75; Ar 80,70; Cl 14,90
$C_{12}H_9BCl_2$. Вычислено %: B 4,60; Ar 80,40; Cl 15,10

Фенил-*p*-хлорфенилборениевая кислота (XIII). 0,81 *г* фенил-*p*-хлорфенилборхлорида встряхивались в делительной воронке с 2 *мл* воды. Кислота извлекалась изопентаном, растворитель отгонялся в вакууме, а остаток сушился в вакууме при 3 *мм* до постоянной убыли в весе. Получено 0,61 *г* кислоты в виде бесцветной вязкой жидкости, имеющей состав $C_{12}H_{12}BO_2Cl$. Кислота неустойчива и при длительном стоянии постепенно превращается в ангидрид фенилборной кислоты; выход кислоты 76% от теорет.

Найдено %: B 4,68; Ar 80,80
$C_{12}H_{12}ClBO_2$. Вычислено %: B 4,62; Ar 80,44

Дифенил-*o*-толилбор (XIV). К 35 *мл* эфирного раствора 10 *г* дифенилборхлорида [2], помещенным в четырехгорлую колбу, прибавлялось по каплям при перемешивании в течение 30 *мин* 50 *мл* эфирного раствора *o*-толилмагнийбромида, полученного из 1,5 *г* магния и 11,7 *г* *o*-бромтолуола. При этом наблюдалось слабое разогревание и выпадение белого кристаллического осадка. По окончании прибавления реакционная смесь нагревалась в течение 7 *ч* на водяной бане и затем оставлялась до следующего дня. Далее эфир отгонялся, и смесь нагревалась в течение часа. Осадок отфильтровывался, промывался бензолом, а из фильтрата отгонялся растворитель. Остаток подвергался фракционированной перегонке. Получено 6,5 *г* дифенил-*o*-толилбора с т. кип. 167—169° (3 *мм*) в виде бесцветного густого масла, окисляющегося на воздухе; выход 49% от теорет.

Найдено %: B 4,08; Ar 95,17
$C_{19}H_{17}B$. Вычислено %: B 3,90; Ar 95,30

Фенил-*o*-толил-*p*-толилбор (XV). К 15 *г* фенил-*o*-толилборхлорида, помещенным в четырехгорлую колбу, прибавлялся при перемешивании *p*-толилмагнийбромид, полученный из 2,2 *г* магния, 13 *г* *p*-бромтолуола и 50 *мл* эфира. После прибавления реакционная масса нагревалась до кипения в течение 6 *ч* и оставлялась до следующего дня. Затем от реакционной смеси отгонялся эфир, к остатку прибавлялось 50 *мл* бензола, смесь при перемешивании нагревалась 15 *мин*, осадок отфильтровывался и промывался бензолом. От фильтрата отгонялся растворитель и остаток фракционировался. Получено 9,1 *г* фенил-*o*-толил-*p*-толилбора с т. кип.

168—170° (2 *мм*) в виде бесцветного густого масла, окисляющегося на воздухе; выход 48,4% от теорет.

Найдено %: B 4,03; Ar 95,95
$C_{20}H_{19}B$. Вычислено %: B 4,07; Ar 95,75

Фенил-*о*-толил-*p*-хлорфенилбор (XVI). К 10 *г* хлористого фенил-*p*-хлорфенилбора, растворенного в 25 *мл* эфира, прибавлялся при перемешивании *о*-толилмагнийбромид, полученный из 1,2 *г* магния, 9 *г* *о*-бромтолуола и 40 *мл* эфира. Смесь нагревалась 6 *ч* с обратным холодильником и оставлялась до следующего дня. Затем от реакционной массы отгонялся эфир, прибавлялось 50 *мл* бензола и смесь нагревалась на водяной бане в течение часа. Осадок отфильтровывался, промывался бензолом, растворитель отгонялся и остаток перегонялся. Получено 6 *г* фенил-*о*-толил-*p*-хлорфенилбора с т. кип. 163—167° (2 *мм*) в виде бесцветного густого масла, которое при стоянии закристаллизовывается; выход 49% от теорет.

Найдено %: B 3,80; Ar 96,10
$C_{19}H_{16}BCl$. Вычислено %: B 3,73; Ar 96,20

Действие фениллития на дифенилборхлорид. Дифенил-*о*-толилбор и дифенилди-*о*-толилборениат лития (XVII). К 40 *мл* эфирного раствора 10 *г* дифенилборхлорида прибавлялся при перемешивании *о*-толиллитий, полученный из 0,9 *г* лития, 11 *г* *о*-бромтолуола и 50 *мл* эфира. Наблюдалось вскипание раствора и выделение белого осадка. После окончания прибавления реакционная смесь нагревалась на водяной бане в течение 6 *ч* и затем оставлялась до следующего дня. Далее растворитель отгонялся, прибавлялось 50 *мл* бензола и смесь нагревалась около часа. Осадок отфильтровывался, промывался бензолом и от фильтрата отгонялся растворитель. Из маслянистого остатка выкристаллизовывался осадок дифенилди-*о*-толилборениата лития. Осадок отфильтровывался, промывался бензолом, сушился и анализировался; получено 2,8 *г*

Найдено %: B 3,12; Li 1,79
$C_{26}H_{24}BLi$. Вычислено %: B 3,05; Li 1,90

Маточный раствор, оставшийся от борениевой соли, подвергался перегонке в вакууме. Получено 1,41 *г* исходного дифенилборхлорида и 4,7 *г* дифенил-*о*-толилбора с т. кип. 177—180° (4 *мм*)

Найдено %: B 4,09
$C_{19}H_{17}B$. Вычислено %: B 3,90

Дифенил-*о*-толил-α-нафтилборениат лития (XX). 1,37 *г* дифенил-*о*-толилбора, растворенного в 5 *мл* абсолютного эфира, прибавляли к 19 *мл* эфирного раствора эфирата α-нафтиллития (1,11 *г*) [8]. При прибавлении выпадал белый мелкокристаллический осадок, который отфильтровывался, промывался дважды 10 *мл* эфира и высушивался в вакууме. Получено 1,38 *г* комплекса, отвечающего по составу диэфирату дифенил-*о*-толил-α-нафтилборениата лития; выход 49% от теорет.

Найдено %: B 2,05; Li 1,38
$C_{37}H_{44}BLiO_2$. Вычислено %: B 2,01; Li 1,27

Дифенил-*о*-толил-α-нафтилборениат калия. К водному раствору 0,4 *г* диэфирата дифенил-*о*-толил-α-нафтилборениата лития приливался насыщенный раствор хлористого калия. Выпадал мелкокристаллический белый осадок, который отфильтровывался, промывался несколько раз водой и сушился в вакууме. Получено 0,36 *г* дифенил-*о*-толил-α-нафтилборениата калия; выход количественный

Найдено %: B 2,50; K 9,45
$C_{29}H_{24}BK$. Вычислено %: B 2,56; K 9,26

Фенил-*o*-толил-*p*-толил-α-нафтилборениат лития (XVIII). Раствор 1,15 *г* фенил-*o*-толил-*p*-толилбора в 2 *мл* абсолютного эфира прибавлялся к эфирному раствору (16 *мл*) эфирата α-нафтиллития (0,85 *г*). Моментально выпадал мелкокристаллический осадок, который отфильтровывался, промывался эфиром и в вакууме освобождался от растворителя. Получено 0,92 *г* комплекса, отвечающего по анализу диэфирату фенил-*o*-толил-*p*-толил-α-нафтилборениата лития; выход 58% от теорет.

Найдено %: B 2,21; Li 1,39
$C_{38}H_{46}BO_2$. Вычислено %: B 2,20; Li 1,36

Фенил-*o*-толил-*p*-толил-α-нафтилборениат калия. К водному раствору 0,5 *г* фенил-*o*-толил-*p*-толил-α-нафтилборениата лития прибавлялся насыщенный раствор хлористого калия. Выделившийся бесцветный осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался в вакууме. Получено 0,4 *г* калиевой соли фенил-*o*-толил-*p*-толил-α-нафтилборениевой кислоты

Найдено %: B 2,52; K 9,50
$C_{30}H_{26}BK$. Вычислено %: B 2,51; K 9,15

Фенил-*p*-хлорфенил-*o*-толил-α-нафтилборениат лития (XIX). 1 *г* фенил-*p*-хлорфенил-*o*-толилбора, растворенного в 5 *мл* абсолютного эфира, прибавлялся к 15 *мл* эфирного раствора эфирата α-нафтиллития (0,61 *г*). При прибавлении выпадал белый мелкокристаллический осадок, который отфильтровывался, промывался дважды 10 *мл* эфира и высушивался в вакууме до постоянного веса. Получено 0,76 *г* комплекса, отвечающего по составу диэфирату фенил-*p*-хлорфенил-*o*-толил-α-нафтилборениата лития; выход 39% от теорет.

Найдено %: C 77,56; H 7,56; B 1,60; Li 1,20
$C_{37}H_{43}BO_2LiCl$. Вычислено %: C 77,52; H 7,57; B 1,61; Li 1,03

Фенил-*p*-хлорфенил-*o*-толил-α-нафтилборениат калия. К водному раствору 0,2 *г* фенил-*p*-хлорфенил-*o*-толил-α-нафтилборениата лития прибавлялся насыщенный раствор хлористого калия. Выпадал белый мелкокристаллический осадок, который отфильтровывался, промывался многократно водой и сушился в вакууме. Получено 0,45 *г* фенил-*p*-хлорфенил-*o*-толил-α-нафтилборениата калия; выход количественный

Найдено %: B 2,26; K 8,70
$C_{29}H_{23}KClB$. Вычислено %: B 2,37; K 8,56

Определение бора и арильных групп производилось по методу Виттига [9].

ВЫВОДЫ

1. При действии магнийорганических соединений на эфиры арилхлорборных кислот образуются эфиры диарилборных кислот. Таким путем удается получать, в частности, эфиры несимметричных диарилборных кислот.
2. Действием пятихлористого фосфора на эфиры несимметричных диарилборных кислот впервые получены несимметричные диарилборхлориды.
3. Диарилборхлориды реагируют с магнийорганическими соединениями с образованием триарильных соединений бора. Этим методом впервые получены бортриарилы с тремя различными арильными группами.
4. Действием α-нафтиллития на несимметричные бортриарилы получены литиевые соли тетраарилборениевых кислот, содержащие асимметричный атом бора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Böeseken, J. Meulenhoff, C. 1924, I, 2500.
2. Б. М. Михайлов и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 375.
3. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 376.
4. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН 102, 531 (1955).
5. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 451.
6. H. Meerwein, Z. ang. Chem. 39, 1191 (1926); Ann. 455, 227 (1927); Ber. 61, 1840 (1928).
7. Б. М. Михайлов, П. К. Козминская, А. Н. Блохина и Т. А. Щеголева, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 693.
8. Б. М. Михайлов и Н. Г. Чернова, ДАН 78, 489 (1951).
9. G. Wittig, G. Keicher, A. Rückert, P. Paff, Ann. 563, 110 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

Н. И. ШУЙКИН, Х. М. МИНАЧЕВ, В. Л. ВИНОГРАДОВ и Ю. П. ЕГОРОВ

ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЦИКЛОГЕКСАНА В КОНТАКТЕ С Pd-ГЛИНОЗЕМОМ В ПРОТОЧНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

В предыдущих наших исследованиях [1—4] были изучены каталитические свойства палладия и платины, отложенных на окиси алюминия и силикагеле, в реакциях превращения этилциклопентана, н.гептана и метилциклогексана. В этих работах было показано, что при пропускании указанных углеводородов при 460°, 20 *атм* давления водорода в установке проточного типа они претерпевают разнообразные глубокие превращения. Так, этилциклопентан частично изомеризовался в метилциклогексан и далее дегидрировался до толуола, причем содержание последнего составляло более 40% при расчете на исходный углеводород в зависимости от химической природы катализатора. Другая часть углеводорода претерпевала изомеризацию в диметилциклопентаны; кроме того, имел место частичный гидрогенолиз пятичленного кольца. н. Гептан в аналогичных условиях претерпевал дегидроциклизацию в толуол, изомеризацию и гидрокрекинг. В этих же условиях основная часть метилциклогексана дегидрировалась до толуола, а часть изомеризовалась в диметилциклопентаны.

Настоящее исследование является продолжением этих работ. Ниже приводим экспериментальный материал, полученный при изучении контактно-каталитических превращений этилциклогексана в присутствии палладированного глинозема в проточной системе при 460° и давлениях водорода от 35 до 65 *атм*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление Pd — Al_2O_3-катализатора. Для приготовления катализатора применялась окись алюминия с удельной поверхностью 90 *м²/г* [4]. Катализатор готовился пропитыванием носителя разбавленным раствором H_2PdCl_4. Содержание палладия в катализаторе составляло 0,5%. Перед пропитыванием окиси алюминия раствором H_2PdCl_4 исходная Al_2O_3 предварительно обрабатывалась фтористоводородной кислотой из расчета 0,5% ее на носитель. Приготовленный таким образом катализатор восстанавливался в течение 10 *ч* в токе электролитического водорода при 325—330°. Дегидрирующая активность такого катализатора после восстановления определялась пропусканием 15 *мл* циклогексана с объемной скоростью 0,4 $ч^{-1}$ при 305°. При этом катализатор показал высокую активность: полученный катализат имел n_D^{20} 1,4936.

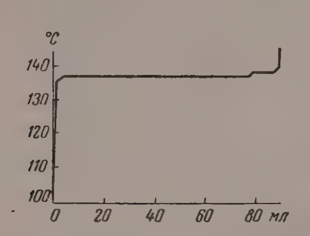
Проведение опытов. Описание аппаратуры приведено в предыдущем сообщении [3]. Опыты проводились при 460° и 35, 50 и 65 *атм* давления водорода при объемной скорости подачи этилциклогексана 1,0 $ч^{-1}$ и молярном отношении углеводорода к водороду, равном 1 : 5. Объем катализатора во всех случаях составлял 50 *мл*.

Исходный этилциклогексан. Взятый для исследования этилциклогексан был получен гидрированием этилбензола под давлением водорода в ав-

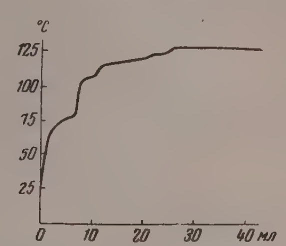
токлаве при 180° в присутствии скелетного никелевого катализатора; после соответствующей очистки он имел т. кип. 131,8° (756 *мм*), n_D^{20} 1,4328 и d_4^{20} 0,7880.

Исследование продуктов катализа

Свойства жидких катализатов характеризовались определением удельного веса, коэффициента рефракции и содержанием ароматических углеводородов сернокислотным методом. Перед исследованием катализатов от них отгонялись на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок углеводороды, выкипающие до 40°. Затем ароматические углеводороды



Фиг. 1. Кривая разгонки ароматических углеводородов катализата этилциклогексана (опыт № 1)



Фиг. 2. Кривая разгонки нафтено-парафиновых углеводородов катализата этилциклогексана (опыт № 3)

отделялись путем хроматографической адсорбции на силикагеле [5] и подвергались фракционированию. Значительная часть фракций для установления их состава исследовалась методом комбинационного рассеяния. Выделявшийся газ анализировался в аппарате Орса-Лунге.

В табл. 1—3 и на кривых (фиг. 1 и 2) представлены опытные данные, полученные при исследовании превращений этилциклогексана.

Таблица 1

Свойства катализатов этилциклогексана

№ опыта	Давление H_2 в *атм.*	Взято вещества в *г*	Получено катализата в *г*	Газ и потери в %	Свойства катализата			Состав газа в %	
					n_D^{20}	d_4^{20}	содержание аромат. углеводородов в %	H_2	C_nH_{2n+2}
1	35	140,0	134,2	4,2	1,4635	0,8239	57,7	98,30	1,70
2	50,0	170,0	160,5	5,2	1,4570	0,8200	51,7	87,20	2,80
3	65,0	70,0	66,0	5,7	1,4520	0,8229	44,7	96,50	3,50

Фракции, выкипавшие в пределах 33—40°, имели коэффициенты рефракции: n_D^{20} от 1,3550 до 1,3562 и удельные веса d_4^{20} от 0,6247 до 0,6258; по своим свойствам и спектрам комбинационного рассеяния света они представляли в основном н.пентан. Выход этих фракций не превышал 1,2% на исходный углеводород.

В результате оптического исследования установлено, что ароматические части катализатов всех трех опытов по составу весьма близки между собой; в них определены следующие углеводороды (количественная оценка дана в пределах возможной относительной точности от 10 до

Таблица 2

Фракционный состав и свойства ароматических углеводородов, выделенных из катализатов этилциклогексана

№ опыта	Катализатор	Колич. ароматич. углеводородов, взятых для разгонки в г	№ фракции	Свойства полученных фракций			Вес фракции в г	Выход в вес. %	
				пределы выкипания в °C	n_D^{20}	d_4^{20}		на взятую смесь	на исходный этилциклогексан
1	$Pd—Al_2O_3$	70	I	105,0—120,0	1,4965	—	0,3	0,4	0,2
			II	120,0—135,5	1,4965	—	0,3	0,4	0,2
			III	135,5—137,0	1,4957	0,8667	56,7	80,9	40,5
			IV	137,0—145,5	1,4960	0,8673	12,0	17,0	8,6
			Остаток		1,4982	—	0,3	0,5	0,3
2	$Pd—Al_2O_3$	80	I	104,0—125,0	1,4967	0,8665	1,3	1,7	0,9
			II	125,0—135,5	1,4962	—	0,3	0,4	0,2
			III	135,5—137,0	1,4954	0,8665	66,7	83,3	42,7
			IV	137,0—145,5	1,4966	0,8673	11,0	13,0	6,5
			Остаток		1,4993	—	0,2	0,3	0,1
3	$Pd—Al_2O_3$	29,5	I	108,0—125,0	1,4966	0,8667	1,3	3,1	1,7
			II	125,0—135,5	1,4964	—	0,2	0,5	0,3
			III	135,5—137,0	1,4955	0,8668	25,0	84,8	35,7
			IV	137,0—141,0	1,4968	0,8644	2,5	8,6	3,6
			Остаток		1,5300	—	0,2	0,7	0,3

15%): во фракции I — толуол (95%) и этилбензол (5%); во фракции III— практически чистый этилбензол; в соединенной фракции IV первых двух опытов найдены: *о*-ксилол (50%), *m*-ксилол (10%), следы *p*-ксилола и этилбензол (35%). Фракция IV, выделенная из катализата опыта 3, содержала бóльшее количество *m*-ксилола (25%) за счет уменьшения до 25% *о*-ксилола; остальная часть фракции состояла из *p*-ксилола (10%) и этилбензола (40%).

Анализом спектров комбинационного рассеяния соединенных одинаковых фракций было установлено, что нафтено-парафиновая часть катализатов этилциклогексана состоит, главным образом, из углеводородов ряда циклопентана с одной, двумя и тремя метильными группами в кольце в различных положениях. Так, были обнаружены: циклопентан (в небольшом количестве) во фракции I; метилциклопентан во фракции I (10%) и во фракции II (~ 80%); транс-1,2-диметилциклопентан [6] во фракции III (90%); цис-транс-цис-1,2,4-триметилциклопентан [7] во фракции IV (~90%) и во фракции V (25%); цис-цис-транс-1,2,4-триметилциклопентан [7] во фракции V (~ 50%) и во фракции VI (25%); цис-цис-цис 1,2, 4-триметилциклопентан [8] во фракции VI (50%) и во фракции VII (30%); 1-метил-1-этилциклопентан [9] во фракциях V и VI (приблизительно по 25%). Кроме перечисленных углеводородов в катализатах был обнаружен неизмененный этилциклогексан во фракции VII (70%) и во фракции VIII (почти 100%). Кроме того, были найдены циклогексан во фракции II (15%) и 2-метилпентан во фракции I (90%).

Приведенные результаты оптического анализа вполне удовлетворительно согласуются с физико-химическими свойствами выделенных фракций (табл. 3).

Влияние давления на характер и глубину превращений этилциклогексана. На фиг. 3 представлены выходы ксилолов и толуола и суммарный состав углеводородных газов. Как видно из фиг. 3, с повышением давления водорода количество образующегося ксилола падает, а выходы толуола и газообразных углеводородов увеличиваются. По-видимому, изменение давления водорода в сторону увеличения его в тех пределах, в ко-

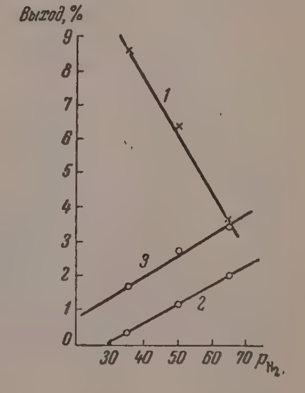
Таблица 3

Фракционный состав и свойства нафтено-парафиновой части катализатов этилциклогексана

№ опыта	Колич. вещества, взятого для разгонки, в г	№ фракции	Свойства полученных фракций: пределы выкипания в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес фракции в г	Выход фракции в вес. % на исходн. этилциклогексан
1	62	I	40,0—67,5	1,3770	0,6733	2,6	1,7
		II	67,5—76,2	1,3950	0,7114	2,6	1,7
		III	76,2—104,0	1,4106	0,7465	3,1	2,0
		IV	104,0—114,3	1,4130	0,7490	2,6	1,7
		V	114,3—119,0	1,4170	0,7542	3,3	2,1
		VI	119,0—123,0	1,4200	0,7634	6,3	4,0
		VII	123,0—130,0	1,4280	0,7767	5,2	3,3
		VIII	130,0—131,8	1,4305	0,7858	35,5	22,9
		Остаток				0,4	0,3
2	79	I	40,0—67,5	1,3946	0,7036	3,1	2,2
		II	67,5—76,5	1,4059	0,7366	4,9	3,5
		III	76,5—104,0	1,4123	0,7470	4,5	2,4
		IV	104,0—114,5	1,4135	0,7490	5,2	2,8
		V	114,5—119,0	1,4160	0,7547	3,8	2,1
		VI	119,0—123,0	1,4202	0,7639	9,0	6,7
		VII	123,0—130,0	1,4261	0,7759	10,0	5,5
		VIII	130,0—131,8	1,4310	0,7855	37,5	26,4
		Остаток		1,4311	—	0,3	0,2
3	33,8	I	40,0—67,5	1,3799	0,6737	1,3	1,8
		II	67,5—76,2	1,4004	0,7245	1,8	2,5
		III	76,2—104,0	1,4122	0,7451	2,6	3,6
		IV	104,0—114,0	1,4130	0,7473	2,3	3,2
		V	114,0—119,0	1,4162	0,7545	2,6	3,6
		VI	119,0—123,0	1,4194	0,7627	4,5	6,2
		VII	123,0—130,0	1,4270	0,7771	3,8	5,3
		VIII	130,0—131,8	1,4317	0,7851	14,0	19,4
		Остаток		1,4319	—	0,4	0,6

торых проводились опыты, существенного влияния на разрыв связи $C_{ар}$ — $C_{алиф}$ не оказывает, так как для этого разрыва требуется значительно больше энергии, чем для разрыва связей C — C в боковой цепи алкилбензолов [10].

С увеличением давления с 35 до 65 *атм* при прочих одинаковых условиях содержание алканов и цикланов в катализате увеличивается с 16,7 до 21,1%. Оптическим анализом в исследованных фракциях были найдены пятичленные цикланы, содержащие до трех боковых метильных групп, что



Фиг. 3. Влияние давления водорода на выход толуола и ксилолов при контактных превращениях этилциклогексана: *1* — ксилолы; *2* — толуол; *3* — газообразные углеводороды

указывает на глубокую изомеризацию шестичленного кольца в пятичленное, сопровождающуюся одновременным диспропорционированием боковой цепочки.

Исследование продуктов катализа этилциклогексана позволяет представить его превращения следующей схемой:

(цис-транс-цис-, цис-цис-транс- и цис-цис-цис-формы)

(транс)

С возрастанием давления водорода степень превращения этилциклогексана изменяется следующим образом: 61,4% при 35 *атм*, 76,9% при 50 *атм* и 84,8% при 65 *атм*.

Влияние предварительной обработки окиси алюминия фтористоводородной кислотой. С целью выяснения влияния предварительной обработки носителя фтористоводородной кислотой нами дополнительно был приготовлен 0,5%-ный палладированный глинозем, в присутствии которого при 460° и 50 *атм* давления водорода был проведен опыт с этилциклогексаном. Комбинированный метод, примененный для анализа катализата, показал, что состав его отличается от состава катализата, полученного на образце такого же катализатора, обработанного фтористоводородной кислотой, большим (на 9,3%) содержанием ароматических углеводородов и меньшим (на 5,4%) — цикланов и алканов. Если отличие в изомеризующих свойствах катализаторов можно объяснить различной их кислотностью, то причину различной дегидрирующей активности установить пока еще трудно. Можно лишь предположить, что фтор (возможно в форме PdF_2) частично экранирует активные центры катализатора и тем самым снижает его дегидрирующую активность. Однако этот вопрос требует дополнительного исследования.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы контактно-каталитические превращения этилциклогексана в присутствии образцов палладированного глинозема при 460° под давлением водорода 35,50 и 65 *атм* в проточной системе.

2. Показано, что в принятых условиях этилциклогексан претерпевает глубокие превращения в различных направлениях: дегидрогенизацию, гидрогенолиз боковой цепочки и изомеризацию с сжатием цикла и последующим размыканием пятичленного кольца.

3. Установлено, что с увеличением давления от 35 до 65 *атм* степень превращения этилциклогексана возрастает с 61,4 до 84,8%.

4. Показано, что предварительная обработка катализатора фтористоводородной кислотой приводит к уменьшению его дегидрирующей активности и к повышению изомеризующей способности.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 95, 1211 (1954).
2. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Е. Д. Тулупова и Ю. П. Егоров, ДАН 99, 777 (1954).
3. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Т. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1067.
4. Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова, Г. П. Юдкина и А. Е. Аграномов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 501.
5. Г. С. Ландсберг и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 110.
6. G. Chavanne, Bull. Soc. chim. Belg. 39, 402 (1930).
7. П. А. Бажулин, А. В. Коперина, А. Л. Либерман, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 709
8. Selected values of properties of hydrocarbons, Washington, 1947.
9. A. F. Forziati, F. D. Rossini, J. of Research of the National Bureau of Standards (USA) 43, 473 (1949).
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954, стр. 27.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

С. С. НОВИКОВ, С. И. ХРОМОВ и Т. С. НАЗАРОВА

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕМЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛАНОВ

Гемзамещенные гомологи циклогексана и циклопентана весьма трудно доступны и их каталитические превращения мало изучены. В то же время исследования каталитических превращений циклановых углеводородов, содержащих геминальную группировку, представляют интерес для углубления наших знаний в области дегидрогенизационного катализа. Лишь сравнительно недавно опубликованы работы [1—4], в которых были изучены каталитические превращения 1-метил-1-алкилциклогексанов. При этом было показано, что одновременного отщепления обеих алкильных групп в условиях дегидрогенизационного катализа не происходит; преимущественно отщепляется метильная группа, а способность к отщеплению другой алкильной группы уменьшается с увеличением числа атомов углерода в ней. В настоящем исследовании мы поставили перед собой задачу синтезировать ранее не описанные 1,1-дизамещенные углеводороды циклопентанового ряда и сопоставить их каталитические превращения с превращениями подобных углеводородов ряда циклогексана. В качестве объектов исследования были избраны 1-метил-1-этилциклопентан, 1-метил-1-пропилциклопентан и 1-метил-1-циклогексилциклогексан; из них 1-метил-1-пропилциклопентан и 1-метил-1-циклогексилциклогексан синтезированы впервые.

При синтезе не описанного ранее 1-метил-1-пропилциклопентана оказалось целесообразным воспользоваться способностью двойной связи активировать атом галоида, находящийся в β-положении к ней. При этом удалось получить 1-метил-1-аллилциклопентан с более высоким выходом, чем при синтезе 1-метил-1-этилциклопентана. Этот непредельный углеводород был прогидрирован при 180° в присутствии платинового катализатора с почти количественным выходом 1-метил-1-пропилциклопентана. Интересно отметить, что в качестве побочного продукта восстановления 1-метил-1-аллилциклопентана в катализате содержалось ~5% примесей, которые, судя по более низкому показателю преломления, состоят из изопарафиновых углеводородов.

При рассмотрении результатов анализа продуктов каталитических превращений гемзамещенных гомологов циклопентана и сопоставлении их с превращениями 1-метил-1-циклогексилциклогексана прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что 1,1-дизамещенные углеводороды циклопентанового ряда в отличие от подобных гексаметиленовых углеводородов претерпевают значительно более сложные и многообразные изменения. Здесь происходят реакции гидрогенолиза пятичленных цикланов с образованием соответствующих изомерных алканов, изомеризации с образованием шестичленных цикланов, переходящих в условиях реакции в соответствующие ароматические углеводороды. Кроме этих двух основных реакций в незначительной степени протекает реакция гидрокрекинга с образованием газообразных продуктов распада.

Существенный интерес представляет вопрос о том, за счет каких атомов углерода цепи гемзамещенных циклопентанов происходит образование шестичленных циклов. Исходя из общих соображений, можно себе представить, что для того, чтобы из геминальных пятичленных цикланов образовались шестичленные циклические углеводороды, нужно, чтобы один из атомов в метильном или этильном радикале принял участие в этой реакции. В том случае, если расширение цикла пойдет за счет углеводорода метильного радикала, в продуктах катализа должны быть монозамещенные ароматические углеводороды. В том же случае, если в расширении цикла примет участие атом углерода этильного или пропильного радикала, в продуктах катализа должны содержаться дизамещенные ароматические углеводороды.

Из результатов анализа ароматической части катализатов 1-метил-1-этилциклопентана и 1-метил-1-пропилциклопентана следует, что в обоих случаях главным образом образуются монозамещенные бензолы, хотя в заметном количестве содержатся и дизамещенные гомологи бензола. Эти данные указывают на то, что расширение цикла происходит в основном за счет атома углерода метильной группы.

Значительные количества парафиновых углеводородов разнообразного строения, обнаруженные в продуктах катализа, показывают, что гидрогенолиз пятичленного цикла протекает по всем направлениям. Однако, если допустить, что образование ароматических углеводородов происходит через предварительный гидрогенолиз пятичленных цикланов, то, судя по составу ароматических углеводородов, следует признать, что гидрогенолиз пятичленных цикланов в значительной степени происходит по связям, расположенным рядом с атомом, несущим заместители.

При катализе шестичленного 1,1-дизамещенного углеводорода не образуются изоалканы и основным направлением катализа, как это и следовало ожидать, на основании литературных данных, является дегидрогенизация гексаметиленовых колец до ароматических. Одновременно с этим процессом идет процесс деметилирования и в значительной степени реакция дегидроциклизации с образованием более сложной конденсированной системы — флуорена.

Полученный экспериментальный материал позволяет привести следующие возможные схемы превращения изучаемых углеводородов:

Схема каталитических превращений
1-метил-1-этилциклопентана

Изооктаны

Схема каталитических превращений 1-метил-1-пропилциклопентана

Изононаны

Схема каталитических превращений 1-метил-1-циклогексилциклогексана

CH_3

Метилдифенилы (35%)

(58%)

CH_3 (4%)

(1%)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез углеводородов осуществлен по следующим схемам реакций (см. стр. 607).

Свойства полученных углеводородов приведены в табл. 1.

Контактные превращения углеводородов осуществлялись в присутствии 10% платинированного угля, гидрирующие и дегидрирующие свойства которого предварительно проверялись по дегидрированию циклогексана и гидрированию бензола. При этом было установлено, что катализатор обладал высокой гидрирующей и дегидрирующей способностью. Каталитические процессы проводились в электропечи с терморегулятором. Катализатор помещался в стеклянную тугоплавкую трубку диаметром 15 *мм*, снабженную бюреткой для подачи углеводорода, приемником для катализата и газометром.

Контактные превращения 1-метил-1-этилциклопентана. Для катализа было взято 21,7 *г* углеводорода. При пропускании его над катализа-

$=O + CH_3MgJ \longrightarrow$ CH_3, OH $\xrightarrow{HCl}$ CH_3, Cl

CH_3, Cl $+ Zn(C_2H_5)_2 \longrightarrow$ C_2H_5, CH_3 $+ C_2H_5ZnCl$

$MgCl$, CH_3 $+ Cl{-}CH_2CH{=}CH_2 \longrightarrow$ $CH_2{-}CH{=}CH_2$, CH_3 $\xrightarrow[Pt]{H_2}$ C_3H_7, CH_3

OH, CH_3 $+$ $\xrightarrow{AlCl_3}$ CH_3

CH_3 $\xrightarrow[Pt/C]{H_2}$ CH_3

тором при 290 и 320° с объемной скоростью 0,2 *ч*$^{-1}$ в токе углекислого газа он почти не изменил своих свойств. Поэтому в дальнейшем катализ осуществлялся при 320° в токе водорода. При этом было получено 18,35 *г* катализата с n_D^{20} 1,4325, часть которого в количестве 11 *г* была подвергнута хроматографической адсорбции на силикагеле. Парафинонафтеновая

Таблица 1

Наименование вещества	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено *MR*	Вычислено *MR*
1-Метил-1-этилциклопентан (опыт)	121—122	1,4272	0,7824	36,96	36,946
1-Метил-1-этилциклопентан (лит. данные [5])	121,52	1,4272	0,7809		
1-Метил-1-аллилциклопентан	53 (36)	1,4445	0,8093	41,00	41,08
1-Метил-1-пропилциклопентан	143,9 (741)	1,4373	0,7851	41,70	41,56
1-Метил-1-циклогексилциклогексан	104,5—105 (9)	1,4824	0,8857	60,5	58,93

фракция, выделенная в результате хроматографической адсорбции, была подвергнута фракционированной перегонке. Результаты разгонки даны в табл. 2.

Таблица 2

№ фракции	Пределы выкипания в °С при 730 *мм* рт. ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес фракции в *г*	Выход в % от катализата
I	105—111	1,4079	0,7293	1,15	12,8
II	111—113	1,4137	0,7537	0,85	9
III	113—118	1,4183		4,85	59

Можно полагать, что фракция I содержит в основном 3,3-диметилгексан в смеси с вышекипящими углеводородами. Литературные данные [6]: т. кип. 111,97°; d_4^{20} 0,7100; n_D^{20} 1,4001. Фракции II и III по своим константам вполне соответствуют изооктанам.

При перегонке фракции, содержащей ароматические углеводороды, было выделено 2,18 *г* смеси углеводородов, имевших пределы выкипания 125—136° (732 *мм*); d_4^{20} 0,8614; n_D^{20} 1,4900.

При окислении 0,5 *г* ароматической фракции, по Молдавскому [7], были получены кислоты в следующих количествах: бензойная кислота 0,14 *г*; ортофталевая кислота 0,03 *г*; терефталевая и изофталевая кислоты 0,03 *г*. Если приближенно считать, что полученные соотношения между кислотами те же, что и между соответствующими углеводородами, то состав ароматических углеводородов катализата будет следующим: этилбензола ~ 70%; *о*-ксилола ~ 15%; *р*- и *m*-ксилолов ~ 15%.

Методом комбинационного рассеяния света было проведено исследование ароматической части катализата.

Результаты спектрального изучения: 80% этилбензола [частоты: 488(3), 622(5), 778(6), 969(1), 1004(10), 1032(2), 1157(2), 1203(6), 1583(3), 1606(5)] и 20% *о*-ксилола [частоты: 506(3), 582(10), 735(10), 386(4), 1052(10), 1159(1), 1223(5), 1880(4)].

Состав общей массы продуктов контактных превращений 1-метил-1-этилциклопентана, рассчитанный на основании физических и химических методов исследования, следующий: ароматических углеводородов 24%, в том числе этилбензола 16,8% и ксилолов 7,2%. Парафинонафтеновая часть катализата составляет 76% от его общей массы и содержит кроме исходного углеводорода изооктаны (главным образом 3-метил-3-этилпентан и 3-метилгептан).

Контактные превращения 1-метил-1-пропилциклопентана. 1-Метил-1-пропилциклопентан в количестве 20 *г* пропускался 4 раза над платиновым катализатором при 320° с объемной скоростью 0,2 $ч^{-1}$ при непрерывном токе водорода (до прекращения изменения показателя преломления). В результате было получено 14,11 *г* катализата с n_D^{20} 1,4363. Катализат был подвергнут фракционированной перегонке. Результаты разгонки катализата приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ фракции	Пределы выкипания в °С при 755 *мм* рт. ст.	n_D^{20}	Вес в *г*
I	76—107	1,4198	0,52
II	107—130	1,4214	1,04
III	135—140	1,4320	8,03
IV	142—150	1,4460	3,52
V	150	1,4946	0,55

Фракции II, III и IV катализата были подвергнуты хроматографической адсорбции на силикагеле. Парафинонафтеновая часть подвергалась фракционированию. Результаты разгонки представлены в табл. 4.

Таблица 4

№ фракции	Пределы выкипания в °С при 740 *мм* рт. ст.	n_D^{20}	Вес в *г*	d_4^{20}	Выход в % от катализата
I	107—134	1,4215	2,3	0,7471	18,3
II	135—139	1,4282	4,6	0,7741	63,6
III	139—141	1,4317	3,42		
			10,32		

Фракция, содержащая ароматические углеводороды, имела d_4^{20} 0,9004; n_D^{20} 1,4980.

Для установления качественного и примерного количественного состава смеси ароматических углеводородов также применялось окисление перманганатом калия. В результате окисления ароматической фракции

выделено: бензойной кислоты 0,1 *г*; ортофталевой кислоты 0,06 *г*; терефталевой и изофталевой кислот 0,03 *г*. При пересчете этих данных получаем следующий состав ароматической фракции катализата: пропилбензола ~ 50%; орто-замещенных гомологов бензола ~ 30%; пара- и мета-замещенных гомологов бензола ~ 15%. Наличие в катализате орто-замещенных бензола подтверждается также оптическим анализом; частоты: 320(1), 499(1), 585(1), 718(1), 725(1), 1031(2), 1054(1), 1214(2), 1382(3). Таким образом можно заключить, что в катализате 1-метил-1-пропилциклопентана содержится: ароматических углеводородов — 16,3%, в том числе 8,15% пропилбензола и 8,15% дизамещенных гомологов бензола.

Парафинонафтеновая часть катализата составляет 81,9% от его общей массы. Эта часть катализата, кроме исходного 1-метил-1-пропилциклопентана содержит 3-метил-3-пропилпентан [частоты 706(10), 880(5), 898(5), 1037(5), 1104(5), 1104(3), 1192(3), 1229(5)] и другие изононаны, а также гомологи циклогексана, строение которого полностью установить не удалось. На основании же сходства констант фракции катализата (т. кип. 135—139°; n_D^{20} 1,4282; d_4^{20} 0,7741) с константами, характеризующими 1,1,3-триметилциклогексан (т. кип. 136,63°; n_D^{20} 1,4296; d_4^{20} 0,7788), а также по нахождению в этой фракции методом комбинационного рассеяния света циклогексанового углеводорода, можно предполагать, что в определенном количестве в парафинонафтеновой фракции присутствует геминальный углеводород 1,1,3-триметилциклогексан.

Контактные превращения 1-метил-1-циклогексилциклогексана. Катализ проводился в тех же условиях, что и в случае 1-метил-1-пропилциклопентана, в отсутствие тока водорода. Ход изменения углеводорода при повторных контактированиях дан в табл. 5.

Таблица 5

Проведение	n_D^{20} катализата	Вес полученного катализата в *г*	Потери+вес газа в *г*
1	1,5615	19,81	4,27
2	1,5800	18,4	1,41
3	1,5865	17,3	1,1

Газообразные продукты реакции анализировались на приборе ВТИ. Результаты газового анализа: H_2 — 94,0%; CH_4 — 5,1%.

Для выделения твердых продуктов катализа из жидкого катализата последний подвергался многократному вымораживанию. В результате вымораживания удалось выделить 8 *г* кристаллов. Путем многократной перекристаллизации кристаллов из спирта были выделены два чистых вещества: 1) кристаллы с т. пл. 71°, что соответствует температуре плавления дифенила; 2) очень небольшое количество кристаллов (0,1 *г*), которые плавились при температуре 114°, что соответствует температуре плавления флуорена.

Таблица 6

№ фракции	Т. кип. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Вес в *г*
I	90—94	1,5221	0,9305	0,57
II	100—115	1,5805	0,9978	3,7
III	115—122	1,6052	—	3,17
Остаток	—	—	—	1,0

Жидкий фильтрат после вымораживания был подвергнут фракционированию в вакууме (5 *мм* рт. ст.). Результаты разгонки представлены в табл. 6.

На основании показателя преломления и пределов выкипания можно заключить, что фракция I в основном представляет собой 1-метил-1-фенилциклогексан.

Фракция III подвергалась многократному вымораживанию, в результате чего жидкий остаток имел n_D^{20} 1,5880. Этот остаток был объединен с фракцией II. По константам, характеризующим эту фракцию, можно предположить, что она является смесью метилдифенилов.

Таким образом, в результате катализа 1-метил-1-циклогексилциклогексана образовалась сложная смесь углеводородов, содержащая 58% дифенила, 38% метилдифенилов, 4% 1-метил-1-фенилциклогексана и ~1% флуорена.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы основными физико-химическими константами 1-метил-1-аллилциклопентан, 1-метил-1-пропилциклопентан и 1-метил-1-циклогексилциклогексан.

2. Изучены каталитические превращения циклопентановых углеводородов на примерах 1-метил-1-этилциклопентана и 1-метил-1-пропилциклопентана и сопоставлены эти превращения с поведением 1-метил-1-циклогексилциклогексана в тех же условиях дегидрогенизационного катализа.

3. Исследованием катализатов показано, что основным направлением катализа является для циклопентановых углеводородов гидрогенолиз кольца, а также циклизация парафиновых углеводородов в шестичленные цикланы. В значительном количестве образуются ароматические углеводороды. Шестичленные циклические гемзамещенные углеводороды претерпевают дегидрогенизацию гексаметиленовых колец до ароматических углеводородов. Одновременно идет процесс деметилирования и в незначительной степени реакция дегидроциклизации.

4. Сопоставлением превращений 5- и 6-членных гемзамещенных циклических углеводородов показано, что связи атомов углерода пятичленного цикла с гемипальными атомами углерода более прочные, чем такие же связи у циклогексановых углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Либерман и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 77.
2. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова и Б. А. Казанский, ДАН 96, № 1, 95 (1953).
3. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова и Б. А. Казанский, ДАН 96, № 2, 295 (1953).
4. С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, П. А. Акишин и Б. А. Казанский, ДАН 97, № 1, 103 (1954).
5. А. Ф. Платэ и П. И. Забежанская, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 650.
6. Р. Д. Оболенцов, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, 1953.
7. Б. Л. Молдавский, Г. А. Камушер и В. М. Кобыльская, ЖОХ 7, 167 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

Ж. С. СОГОМОНЯНЦ и М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О СТЕРЕОИЗОМЕРИИ В ПОЛИЭФИРАХ И ПОЛИАМИДАХ*

Физические и химические свойства высокомолекулярных соединений определяются, с одной стороны, химическим строением цепных молекул, с другой стороны, — характером упаковки и взаимодействия полимерных цепей в массе. Пространственное расположение атомов и связей — стереохимическое строение — должно, тем самым, сказываться как на свойствах отдельных полимерных цепей, так и на свойствах вещества в целом. Во многих случаях мы встречаемся с пространственной изомерией полимерных цепей. В частности, полимеры типа полиизопрена обладают хорошо изученной цис-транс-изомерией (цис-полиизопрен — каучук, транс-полиизопрен — гуттаперча).

Полимеры вида $-CH_2-CHR-CH_2-CHR-$ (полистирол и т. д.) могут существовать в различных стереохимических конфигурациях. Атомы углерода в группах $-CHR-$ таких полимеров являются асимметрическими, так как отрезки цепи по обе стороны такой группы, вообще говоря, неодинаковы. Из этого еще не следует, что такая полимерная цепь в целом асимметрична и может обладать оптической активностью. Полимерная цепь в целом должна иметь центр или плоскость симметрии по середине — оптическая активность, определяемая асимметричными группами $-CHR-$ на разных концах цепи, компенсируется.

Группы типа $-CHR-$ или $-CRR'-$ могут иметь следующие относительные ориентации в цепи:

$$1)\quad \begin{array}{c} | \\ H-C-H \\ | \\ R-C-H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ R-C-H \\ | \end{array} \quad \text{или} \quad \begin{array}{c} | \\ H-C-H \\ | \\ H-C-R \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H-C-R \\ | \end{array}$$

Это — истинные оптические антиподы — *d*, *d*- или *l*, *l*-конфигурация

$$2)\quad \begin{array}{c} | \\ H-C-H \\ | \\ R-C-H \\ | \\ H-C-H \\ | \\ H-C-R \\ | \\ H-C-H \\ | \end{array}$$

Это конфигурация *d*, *l* — такого же типа, как и в мезовинной кислоте.

3) Наконец возможно беспорядочное расположение равного числа *d*- и *l*-звеньев в цепи. В этом случае можно говорить о рацемической форме полимера.

* См. так же [1].

Таким образом, мы имеем три случая:

$$1)\ \sim d, d, d, d\sim \quad \text{или} \quad \sim l, l, l, l\sim$$

$$2)\ \sim d, l, d, l, d, l\sim$$

$$3)\ \sim d, d, d, l, d, l, l\sim$$

Стереоизомерия отсутствует у полимеров типа:

$$-CH_2-CH_2-CH_2-;\ -CR_2-CR_2-CR_2-;\ -CR_2-CH_2-CR_2-CH_2-;$$

$$-O-(CH_2)_n-O-(CH_2)_n;\quad -O-(CH_2)_n-O-CO-(CH_2)_n-CO-.$$

Напротив, полимеры типа:

$$-CH_2-CHR-CH_2-CHR-;\ CHR-CHR-CHR-CHR-;\ -O-(CH_2)_k-$$

$$-CHR-(CH_2)_l-O-CO-(CH_2)_m-CHR-(CH_2)_n-CO-;$$

$$NH-(CH_2)_k-CHR-(CH_2)_l-NH-CO-(CH_2)_m-CHR-(CH_2)_n-CO-$$
$$(n\neq m\ k\neq l),$$

могут существовать в виде *dd*, *ll*-, *dl*-изомеров и в виде рацемата.

Хорошо изучена цис-, транс-изомерия в полимерах, содержащих двойные связи. Такая изомерия возможна в полимерах типа полибутадиена. В сложных сополимерах возможно сочетание обоих типов стереоизомерии, например сополимер дивинила и стирола.

Следует отметить, что в принципе возможно получение высокомолекулярных цепных соединений, обладающих асимметрией алленового типа. Что касается изомерии типа «голова к голове», «голова к хвосту», то ее нельзя рассматривать как стереоизомерию. Стереоизомерия означает различие в пространственном расположении связей при их неизменном порядке в цепи. Изомерия «голова к голове», «голова к хвосту» есть изомерия в обычном смысле этого слова.

Недавно Натта [2] опубликовал ряд работ, в которых описываются свойства впервые полученных им кристаллических модификаций полипропилена, поли-α-бутена, поли-α-пентена и полистирола. Исследование этих полимеров методами рентгеноструктурного анализа, инфракрасных спектров, определение их плотности, вязкости, растворимости и температур плавления показывают, что они имеют регулярное строение. Натта называет свои кристаллические полимеры изотактическими. Легко видеть, что речь идет о цепях с конфигурациями *d*,*d* или *l*,*l*. В последнее время Натта получил также полимеры регулярного *dl* (мезо)строения. Естественно, что в силу указанных выше причин изотактические полимеры лишены оптической активности. Работы Натта показывают, что стереохимическое строение сильнейшим образом влияет на свойства полимеров. Очевидно, что в определенном смысле слова можно считать *d*,*d*-,*l*,*l*- или *d*,*l*-полимер простым полимером, а полимер рацемический рассматривать как сополимер, состоящий из беспорядочно расположенных *d*- и *l*-мономерных звеньев.

Для выяснения характера влияния стереохимического строения на свойства полимеров необходимо сопоставлять полимеры, обладающие различным, но заранее известным стереохимическим строением. Мы считаем, что наиболее прямой путь решения этой задачи должен состоять в исследовании свойств полимеров, обладающих оптической изомерией, в сопоставлении полимеров, полученных из чистых оптических антиподов и рацематов исходных низкомолекулярных веществ. К той же точке зрения пришел и Натта [3], в недавней работе которого говорится: «явление изотактии может быть автоматически подтверждено при получении макромолекул путем конденсации асимметрических молекул одинаковой конфигурации, содержащих две различные реакционные группы, соединенные

с асимметрическим атомом углерода, например при конденсации левовращающих α-аминокислот».

В литературе можно встретить работы, в которых описано получение полимеров из оптически деятельных исходных низкомолекулярных компонентов. Были получены, например, алкидные смолы типа глифталей из фталевого ангидрида и оптически деятельных многоатомных спиртов: ксилита, маннита, дульцита и сорбита [4]. Известен оптически деятельный полимер лактона 2, 3,4-*l*-арабоновой кислоты [5], а также ряд полимеров из диакриловых и диметакриловых эфиров сорбита и маннита [6]. В области полиамидов хорошо известны классические работы Фишера и других авторов по синтезу полипептидов из природных α-аминокислот. В течение последнего времени приобрели значение работы по синтезу полипептидов путем поликонденсации N-карбоксиангидридов α-аминокислот (так называемых ангидридов Лейкса), получающихся путем конденсации соответствующих аминокислот с хлоругольным эфиром или фосгеном [7,8]. Во всех этих работах ставились чисто препаративные цели.

В работах Марвела и Овербергера [9] с целью изучения кинетики реакции полимеризации были использованы в качестве мономеров оптически деятельные *d*-втор.бутил-α-хлоракрилат, винил-*l*, β-фенилбутират и *p*-винилбензил-*d*-втор.бутиловый эфир, имеющие асимметрический атом в боковой цепи. Данные перечисленных исследований ни в какой мере не отвечают на вопрос о связи между стереохимическим строением и свойствами высокомолекулярных соединений, что, как указывалось, является предметом настоящей работы.

При синтезе высокомолекулярных соединений, содержащих асимметрические атомы углерода в цепи, удобным является получение полиэфиров и полиамидов, что может быть осуществлено двумя путями: а) поликонденсацией соответствующих дикарбоновых кислот с гликолями или диаминами; б) из подходящих лактамов или лактамов. Для получения стереоизомерных полимеров необходимо было выбрать такие мономеры, которые можно было бы получать как в оптически деятельной, так и в рацемической форме. Эти мономеры при поликонденсации должны были давать полимер с достаточно высоким молекулярным весом, не рацемизироваться в процессе получения полимера и обладать достаточно высокой оптической активностью.

В качестве исходных мономеров с асимметрическим атомом углерода были взяты *d*,β-метиладипиновая кислота и *d*-3-метилгександиол-1,6. Оба эти вещества относятся к соединениям, которые благодаря удаленности асимметрического центра от групп, способных к энолизации, не рацемизируются. В качестве компонентов, не содержащих асимметрического атома углерода, использовались адипиновая кислота, гексаметиленгликоль и гексаметилендиамин. *d*, β-Метиладипиновая кислота получалась окислением содержащегося в пулегоновой мяте* пулегона [10] перманганатом калия с последующей очисткой в виде диэтилового эфира (фракционированием). *d*,*l*,β-Метиладипиновая кислота получалась окислением смеси изомеров метилциклогексанола. Из литературных данных [11] известно, что при окислении *m*- или *p*-метилциклогексанолов получается *d*,*l*,β-метиладипиновая кислота, а из *o*-метилциклогексанола получается *d*, *l*, α-метилциклогексанол. Очистка сырой *d*,*l*.β-метиладипиновой кислоты производилась фракционированием в виде диэтилового эфира. *d*-3-Метилгександиол-1,6 и не описанный в литературе *d*,*l*,-3-метилгександиол-1,6 были получены восстановлением диэтилового эфира *d*- или *d*, *l*, β-метиладипиновых кислот каталитическим гидрированием под давлением с медно-хромовым катализатором.

Поликонденсация при синтезе полиэфиров проводилась в кипящем ксилоле с одновременной отгонкой реакционной воды в виде азео-

* Пулегоновая мята — эфирное масло, содержащее 74% пулегона и 11% ментола.

тропной смеси. Описанный Батцером [12] прибор для проведения поликонденсации в кипящем растворителе для наших целей оказался не пригодным. Нами был изготовлен простой прибор, работающий по такому же принципу, но значительно более удобный при работе с малыми количествами. В этом приборе этерификацию можно было проводить при очень малых количествах растворителя, т. е. высоких концентрациях исходных компонентов, что исключало возможное образование циклических продуктов. Полиэфиры из d- и d, l-изомеров получались одновременно в совершенно идентичных условиях на одной установке, но в двух отдельных колбах.

Таким образом были получены полиэфиры из: 1) d- и d, l-3-метилгександиолов-1,6 и адипиновой кислоты

$$n\,HO-CH_2-CH_2-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-CH_2-CH_2-CH_2OH+n\,HOOC-(CH_2)_4-COOH\rightarrow$$

$$\rightarrow H\left[-O-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-O-CO-(CH_2)_4-CO-\right]_n OH$$

Удельное вращение d-изомера $[\alpha]_D^{20}=5{,}3°$ ($C=0{,}04$ в бензоле), 2) d- и d,l-3-метилгександиолов-1,6, d- и d, l- β-метиладипиновых кислот

$$n\,HO-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2OH+$$

$$+\,n\,HOOC-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-COOH\rightarrow$$

$$\rightarrow H\Big[-O-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CH_2-$$

$$-O-CO-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-CO-\Big]_n OH.$$

Удельное вращение d-изомера $[\alpha]_D^{20}=9{,}2°$ ($C=0{,}04$ в бензоле); 3) d- и d,l,β-метиладипиновой кислоты и гексаметиленгликоля

$$n\,HOOC-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-COOH+n\,HO(CH_2)_6OH\rightarrow$$

$$\rightarrow HO\left[-CO-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CO-O-(CH_2)_6-O-\right]_n H.$$

Удельное вращение d-изомера $[\alpha]_D^{20}=6{,}6°$ ($C=0{,}04$ в бензоле).

Все полиэфиры представляли собой прозрачные, слегка окрашенные в желтоватый цвет, мало подвижные жидкости.

Оптически активные и рацемические полиамиды синтезировались путем нагревания солей, полученных из d- и d,l- β-метиладипиновых кислот и гексаметиленгликоля

$$n\,HOOC-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-COOH+n\,H_2N(CH_2)_6NH_2\rightarrow$$

$$\rightarrow HO\left[-CO-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-CO-NH-(CH_2)_6-NH-\right]_n H$$

оптическое вращение d-изомера $[\alpha]_D^{20}=12{,}5°$ ($C=0{,}04$ в растворе муравьиной кислоты).

Чтобы установить, имеет ли место рацемизация d, β- метиладипиновой кислоты и d-3-метилгександиола-1,6 в процессе получения полиэфиров

и полиамидов, последние подвергались гидролизу. Выделенные из гидролизата дикарбоновая кислота и гликоль исследовались на оптическую активность, причем оказалось, что они полностью сохраняли свою оптическую активность при поликонденсации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение *d*,**β-метиладипиновой кислоты.** В трехлитровую банку, снабженную пропеллерной мешалкой и термометром, загружались 2 *л* 4%-ного водного раствора перманганата калия и при комнатной температуре и сильном перемешивании постепенно приливались 125 *г* пулегоновой мяты так, чтобы температура не поднималась выше 30—35°. После загрузки всей порции пулегоновой мяты добавление перманганата возобновлялось порциями от 20 до 30 *г* твердой соли по мере ее расходования (проба на вытек). Реакция длилась примерно 40 *ч* и заканчивалась с появлением слабо окрашенного вытека в пробе на фильтровальной бумаге, сохранявшегося при повторных испытаниях в течение 30 *мин.*

Всего расходовалось 305 *г* перманганата калия. Водный раствор образовавшейся в процессе реакции калиевой соли *d*,β-метиладипиновой кислоты отделялся от осадка двуокиси марганца и обрабатывался, как это описано у Марковникова [13], окислявшего аналогичным образом ментол. Выход сырой кислоты, перегонявшейся при 180—185° (7 *мм*), составлял 30 *г*.

Дальнейшая очистка полученной *d*, β-метиладипиновой кислоты производилась путем переведения ее в этиловый эфир, фракционирования его и последующего гидролиза водно-спиртовым едким кали. Таким путем был получен препарат с т. пл. 85,5—86° и $[\alpha]_D^{20} = 8{,}9°$, что соответствует литературным данным.

Получение ***d,l*,β-метиладипиновой кислоты из смеси изомеров метилциклогексанола.** В четырехлитровую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружалось 2100 *г* (16,6 *г-мол*) 50%-ной азотной кислоты (уд. вес 1,32). Кислота нагревалась почти до кипения, после чего в колбу вносился 1 *г* ванадата аммония, пускалась в ход мешалка и через делительную воронку добавлялось 40—50 капель метилциклогексанола (смесь изомеров). Жидкость размешивалась до начала реакции (2—3 *мин*), которая становилась заметной по выделению окислов азота. Затем содержимое колбы охлаждалось до 55—60° (в бане со льдом) и к нему по возможности быстро приливалось 570 *г* (5 *г-мол*) метилциклогексанола. Температура поддерживалась на прежнем уровне энергичным охлаждением и уменьшением скорости приливания метилциклогексанола, в случае невозможности достигнуть необходимой интенсивности охлаждения. К концу реакции, после того как было прибавлено 530 *г* метилциклогексанола, баня со льдом удалялась. По окончании приливания метилциклогексанола перемешивание продолжалось еще один час. Реакционная смесь выпаривалась на водяной бане до объема ~ 700 *мл*, переносилась в литровую круглодонную колбу и снова выпаривалась в вакууме водоструйного насоса при нагревании на масляной бане, температура которой постепенно поднималась до 170°. При этом из реакционной смеси удалялась вода, азотная кислота и летучие продукты окисления. Таким образом было получено ~ 500 *г* продукта, застывавшего при охлаждении в коричневатую массу. Для выделения метиладипиновой кислоты продукт растворялся в таком количестве бензола, чтобы общий объем был равен 1 *л*, и оставлялся в холодильнике на ночь при 0°.

Выкристаллизовавшаяся сырая *d,l*-β-метиладипиновая кислота отфильтровывалась, отжималась и промывалась 4 раза холодным бензолом порциями по 25—30 *мл* и высушивалась при 60°. Выход сырой кислоты 185 *г*, т. пл. 87—92°, после перегонки в вакууме было получено 155 *г*

фракции, перегонявшейся при 182—187° (8 *мм*). Окончательная очистка сырой кислоты производилась путем превращения ее в диэтиловый эфир, так же как в случае *d*-изомера. Температура плавления полученной таким образом чистой *d,l*, β-метиладипиновой кислоты 93—94°.

Получение *d*- и *dl*-3-метилгександиола-1,6 каталитическим восстановлением диметиловых эфиров метиладипиновых кислот. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 500 *мл* помещалось 100 *г* диэтилового эфира *d*- или *d, l*-β-метиладипиновой кислоты и 8 *г* медно-хромового катализатора с барием [14]. Автоклав герметически закрывался, соединялся с водородным баллоном, заполнялся водородом до 130—140 *атм* и устанавливался на приспособление для взбалтывания. Качалка пускалась в ход, и автоклав нагревался до 255—260°. При этой температуре гидрирование продолжалось до прекращения поглощения водорода (~ 8 *ч*). После окончания восстановления реакционная смесь смывалась в стакан емкостью 400 *мл* четырьмя порциями этанола по 15 *мл*. Катализатор отделялся фильтрованием и промывался 50 *мл* этанола. К полученному спиртовому фильтрату добавлялось 15 *г* едкого кали и 20 *мл* воды, и смесь кипятилась с обратным холодильником 3 *ч* для гидролиза невосстановившегося эфира. Спирт отгонялся до тех пор, пока термометр в парах не начинал показывать 95°. Остаток переносился в перфоратор и экстрагировался эфиром в течение 15 *ч*. Эфирная вытяжка сушилась безводным сульфатом натрия, эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме с небольшим (15 *см*) елочным дефлегматором. После отгонки незначительной фракции, кипящей до 135°, весь продукт перегонялся при 138° (3 *мм*); выход 44 *г*, 72% от теорет. После повторной разгонки было получено 41 *г* гликоля, перегонявшегося при 135° (3 *мм*). *d*- и *d,l*-изомеры гликолей получались одинаково успешно с указанным выше выходом. Полученный *d*-3-метилгександиол-1,6 имел без растворителя $[\alpha]_D^{20} = 3°$; литературных данных нет. Температура кипения не описанного в литературе рацемата практически совпадает с температурой кипения *d*-изомера

Найдено %: C 63,74; 63,56; H 12,42; 12,45
$C_7H_{16}O_2$. Вычислено %: C 63,63; H 12,12

Ди-*p*-нитробензойные эфиры *d*- и *dl*-3-метилгександиола-1,6 получались нагреванием смеси 0,66 *г* гликоля и 2 *г* *p*-нитробензоилхлорида при 120—130° до полного прекращения выделения хлористого водорода. Коричневато-фиолетовый плав выливался на лед; выделившийся осадок промывался водой до нейтрального фильтрата, высушивался при 50° и дважды перекристаллизовывался из спирта; выход 1,5—1,6 *г*; температура плавления динитробензойного эфира *d*-3-метилгександиола-1,6 106—106,5°

Найдено %: N 6,70; 6,82
$C_{22}H_{22}O_8N_2$. Вычислено %: N 6,96

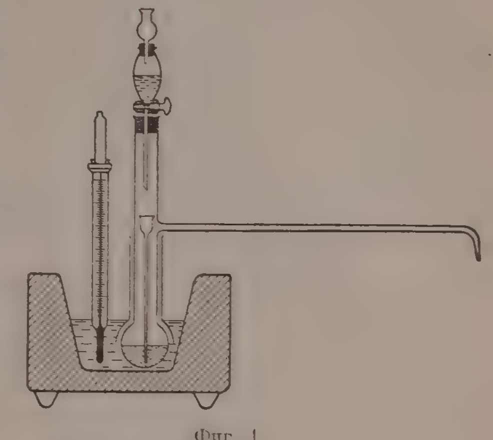
Температура плавления динитробензойного эфира *d,l*-3-метилгександиола-1,6 97,5—98,5°

Найдено %: N 6,91; 6,67
$C_{21}H_{22}O_8N_2$. Вычислено %: N 6,96

Получение полиэфиров. Схема прибора для получения полиэфиров приведена на фигуре. Мы пользовались колбой достаточно большого объема, ~ 25 *мл*, так как в начальной стадии возможно вспенивание. Воронка, опущенная до дна колбы, обеспечивала проникновение подаваемого ксилола во всю толщу реакционной смеси, что создавало лучшее перемешивание и более эффективное азеотропное удаление воды. Удлиненная отводная трубка служила воздушным холодильником для паров ксилола.

Полиэфиры из *d*- и *d,l*-изомеров получались одновременно в двух колбах в идентичных условиях. В каждую из колб загружалось по 0,01 *мол* соответствующей дикарбоновой кислоты и гликоля, 0,01 *г* моногид-

рата *p*-толуолсульфокислоты и 2 *мл* ксилола. Обе колбы одновременно нагревались в течение 2 *ч* в термостатированной бане со сплавом Вуда при температуре 145—150°. При этом происходило слабое кипение реакционной смеси, но ксилол не отгонялся. Затем температура в бане увеличивалась и, когда она достигала 150—165°, начиналась медленная отгонка увлажненного ксилола, причем одновременно в колбу непрерывно, по каплям, добавлялся очищенный сухой ксилол. Реакция продолжалась в течение 15 *ч*, причем за это время расходовалось 280 *мл* ксилола. Затем капельная воронка сменялась на капиллярную трубку, через которую подавался очищенный азот, а отводная трубка соединялась с вакуумом 1—2 *мм*. Для удаления растворителя и низкомолекулярных продуктов масса нагревалась в вакууме в течение 4 *ч*.



Фиг. 1

Получение полиамидов. Полиамиды синтезировались из солей, полученных из *d*- или *d,l*-β-метиладипиновой кислоты и гексаметилендиамина или непосредственно из эквимолекулярной смеси этих же компонентов. Опыты ставились одновременно в двух, четырех или шести ампулах, причем каждая пара состояла из *d*- и *d, l*-изомеров. Навеска соли помещалась в ампулу из толстостенного барометрического стекла, туда же прибавлялся 2,5%-ный водный раствор уксусной кислоты в количестве, соответствующем 40% от веса соли; воздух вытеснялся очищенным азотом, и ампула запаивалась. Нагревание ампулы производилось в термостате при 240—250°, а для некоторых образцов при 270° в течение 3 *ч*. Затем ампула вскрывалась, присоединялась к вакууму (1 *мм*), и при температуре 250° отгонялась вода и незначительное количество летучих примесей.

Свойства полученных полиэфиров и полиамидов приведены в таблице. Температуры стеклования полиэфиров определялись в стандартном приборе, разработанном Мареем, причем брались средние значения из трех определений. Температуры плавления полиамидов определялись в запаянных капиллярах, из которых воздух был вытеснен азотом.

Таблица

Полиэфир или полиамид, полученный из:	Форма	Удельное вращение $C = 0{,}04$	Температура стеклования (полиэфиров) и температура плавления (полиамидов) в °C	Плотность в г/см³
β-Метилгексадиола-1,6 и адипиновой кислоты	*d*	5,3°	—67,9	1,070
	d, l	(в бензоле)	—71,0	1,071
β-Метиладипиновой кислоты и гексаметиленгликоля	*d*	6,6°	—65	1,083
	d, l	(в бензоле)	—73	1,088
β-Метиладипиновой кислоты и β-метилгексадиола-1,6	*d*	9,2°	—66	1,055
	d, l	(в бензоле)	—72	1,058
β-Метиладипиновой кислоты и гексаметилендиамина	*d*	12,5°	233—235	1,088
	d, l	(в муравьиной кислоте)	214—216	1,078

Оба полиамида были переосаждены из раствора в муравьиной кислоте водой. При этом наблюдалось незначительное повышение температуры плавления у *d*,*l*-изомера.

Как видно из таблицы, у полиэфиров плотности *d*-изомеров почти не отличаются от плотностей соответствующих *d*, *l*-изомеров; у полиамидов плотность *d*-изомера 1,088 *г/см*³ заметно больше плотности *d*,*l*-изомера 1,078 *г/см*³. Чтобы судить о порядке величин молекулярных весов, были определены характеристические вязкости полиэфиров в бензоле и удельные вязкости полиамидов в трикрезоле. Полиэфиры имели характеристические вязкости в пределах 0,2—0,4. Для двух образцов полиэфиров с характеристической вязкостью 0,168 и 0,22 из *d*- и *d*, *l*,β-метиладипиновых кислот и *d*- и *d*,*l*-3-метилгександиолов-1,6 были определены молекулярные веса методом седиментации на ультрацентрифуге, причем были найдены значения молекулярных весов, соответствующие 19 500 и 22 300. Такой же порядок молекулярного веса был определен методом светорассеяния. На основании этих определений можно было с достаточной уверенностью утверждать, что все полученные нами полиэфиры имели молекулярные веса не ниже 15 000—20 000. Ориентировочные молекулярные веса полиамидов были определены по значениям удельных вязкостей. Удельные вязкости полиамидов в 0,5%-ном растворе трикрезола менялись от 0,6 до 0,8, что позволяет предположить наличие полиамидов с молекулярным весом порядка 15 000.

При образовании поликонденсатов изученного нами типа возникают цепи линейного, неразветвленного строения. При этом последовательность связей в цепи может осуществляться различным образом — по типу «голова к голове» или по типу «голова к хвосту». Если один из компонентов — дикарбоновая кислота или гликоль — симметричен, то осуществимы только эти две возможности; если асимметричны оба компонента, то число различных последовательностей атомных групп возрастает до восьми. Из статистических соображений следует, что реальный поликонденсат представляет собой беспорядочную смесь всех возможных последовательностей.

Указанные соображения относятся только к возможным последовательностям связей, но не касаются стереохимического строения звеньев цепи. В случае *d*, *d*-изомеров характер возможных последовательностей остается неизменным, при этом легко показать, что во всех исследованных нами *d*, *d*-поликонденсатах боковые метильные группы должны лежать по одну сторону цепи при ее плоском транс-расположении, независимо от последовательности групп «голова к голове» или «голова к хвосту». В рацемических изомерах число различных возможностей расположения атомных групп в цепи удваивается.

Полиамиды отличаются от полиэфиров способностью создавать водородные связи. Известно, что водородные связи типа C=O...H—N в полиамидах определяют их свойства в массе, связанные с упаковкой молекул, и, в частности, кристалличность. Так как энергия водородной связи значительна (достигает 4—7 *ккал/мол*), молекулы в массе укладываются наиболее энергетически выгодным образом, стремясь образовать наибольшее число водородных связей. Это расположение соответствует плоской транс-цепочке. Отсюда следует, что в *d*, *d*-полиамиде метильные группы преимущественно должны располагаться по одну сторону цепи, независимо от последовательности «голова к голове» или «голова к хвосту».

В случае полиэфиров, ввиду отсутствия водородных связей, на положение метильных групп не накладывается дополнительного ограничения CH_3-группы и в *d*- и в *d*,*l*-изомере могут располагаться по разные стороны цепи, в связи с практически свободным внутренним вращением атомных групп вокруг C—O-связей, приводящим к отклонению конфигурации цепочки от плоского транс-расположения связей. Тем не менее и в этом случае *d*, *d*-изомер более упорядочен в смысле расположения групп вдоль

цепи, чем рацемический. Напротив, в случае рацемического полиамида метильные группы могут располагаться как по правую, так и по левую сторону цепей.

Таким образом, упаковка d, d-цепей должна быть более регулярной, чем упаковка рацемических цепей. Одновременно у d, d-цепей имеет место большая упорядоченность расположения групп вдоль цепи. Можно сказать, что рацемический полимер должен рассматриваться как своего рода сополимер, построенный из правых и левых звеньев. Грубо говоря, различия между d,d- и рацемическими высокомолекулярными соединениями могут трактоваться, как различия между полимером и сополимером.

Рассмотрение полученных результатов показывает, что, в полном согласии со сказанным выше, d, d-полиамиды обладают более высокими плотностями и температурами плавления, чем полиамиды, полученные из рацемических продуктов. Различие в плотностях непосредственно указывает на более плотную упаковку в d, d-полиамиде. Увеличение температуры плавления кристаллического d, d-полиамида по сравнению с рацемическим на 15—20° показывает прямую связь между стереохимическим строением цепей, их упаковкой в образце и способностью в кристаллизации.

В соответствии с изложенными выше представлениями о структуре полиэфиров, различия в свойствах d, d и рацемических продуктов оказываются здесь менее резко выраженными. Тем не менее они носят также вполне определенный характер. Полиэфиры некристалличны, поэтому не могут быть охарактеризованы температурами плавления. Однако величины температур стеклования различаются заметно, несмотря на малую разницу в плотности. Это является косвенным, но достаточно четким доказательством большей регулярности упаковки d,d-изомеров по сравнению с рацемическими.

В связи с рассмотрением полиэфиров необходимо отметить следующее обстоятельство. Увеличение вдвое содержания боковых метильных групп в цепи при переходе от полиэфира, полученного из β-метиладипиновой кислоты и гексаметиленгликоля или от полиэфира адипиновой кислоты и 3-метилгександиола-1,6, к полиэфиру β-метиладипиновой кислоты и 3-метилгександиола-1,6 практически не меняет температуры стеклования. В то же время введение первой метильной группы резко сказывается на свойствах полиэфира, уничтожая его способность к кристаллизации (гексаметиленадипинат кристалличен).

ВЫВОДЫ

1. Разработана упрощенная методика получения высокомолекулярных полиэфиров из дикарбоновых кислот и гликолей с азеотропной отгонкой воды. Эта методика применена для получения оптически деятельных и рацемических полиэфиров. Получено три пары оптически деятельных и рацемических полиэфиров, а также полиамид из β-метиладипиновой кислоты и гексаметилендиамина в оптически деятельной и рацемической форме.

2. Установлено, что плотность d-полиамида превышает плотность рацемического полиамида того же состава и температура плавления d-полиамида выше температуры плавления рацемического на 15—30°. Различие в плотностях оптически деятельных и рацемических полиэфиров незначительно. Тем не менее установлено заметное различие в их температурах стеклования. Оптически деятельные полиэфиры стеклуются при температурах на 4—8° выше, чем рацемические полиэфиры того же состава.

3. Прямыми опытами показано, что стереохимическое строение высокомолекулярных соединений существенно сказывается на характере упаковки цепных молекул в блоке и, тем самым, на плотностях, температурах плавления и размягчения.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. С. Согомонянц, Кандидатская диссертация, ИВС, АН СССР, 1955.
2. G. Natta, P. Corradini, Makromol. Chem. 16, 77 (1955).
3. G. Natta, J. Pol. Sci. 16, 143 (1955).
4. А. И. Лазарев, ЖПХ, № 3, 14 (1945); В. С. Киселев и А. М. Лубман, ЖПХ 22, 104, 115 (1949).
5. H. D. R. Drew, W. N. Haworth, J. Chem. Soc. 1927, 775.
6. W. N. Haworth, H. Gregory, L. F. Wiggins, J. Chem. Soc. 1946, 488.
7. E. Abderhalden, A. Fodor, Ber. 49, 561 (1916).
8. E. Katchalski, J. Grossfeld, M. Frankel, J. Am. Chem. Soc. 68, 879 (1946).
9. C. S. Marvel, J. Am. Chem. Soc. 62, 3499 (1940); C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 66, 475 (1944).
10. Н. А. Сперанский, ЖРФХО 34, 10 (1902).
11. Bayer Co DRP 221849; Deutsche Hydrierwerke A-9. DRP 473960; Fridl 16, 265.
12. H. Batzer, H. Holtschmidt, F. Wiloth, B. Mohr Makrom. chem. 7, 82 (1951)
13. В. В. Марковников, ЖРФХО 35, 226 (1903).
14. Синтез органич. соедин., сб. 2, стр. 301, 1949, И. Л.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и В. М. КАРАВАЕВА

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 14. ИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЛКИЛСУЛЬФИДОВ

Полимеризация α, β-ненасыщенных сульфидов типа $CH_2=CHSR$ освещена в литературе мало, причем основная часть немногочисленных работ относится к изучению полимеризации и сополимеризации в присутствии свободно радикальных инициаторов [1—3]. Что касается ионного инициирования, то в патентах [4, 5] имеется указание на получение полимеров тиовиниловых эфиров под влиянием SO_2 и газообразного BF_3. Под влиянием $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и $SnCl_2$, в присутствии которых винилалкиловые эфиры полимеризуются с хорошим выходом (6), алкилвинилсульфиды полимеров не дают [7]. Этот факт, так же как и характер некоторых других ионных превращений тиовиниловых эфиров, вероятно, свидетельствует о несколько меньшей нуклеофильности их двойной связи по сравнению с двойной связью их кислородных аналогов.

Таблица 1

Влияние катализатора на выход полимера винилэтилсульфида
(5 *г*, 3 *ч*, 60°)

№ опыта	Катализатор: наименование	Катализатор: количество в % по весу	Выход полимера в %
16	Не вносился	—	—
15	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	1	Следы
15′	$SnCl_2$	1	Следы
7	$BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$	0,25	46
10	$BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$	0,5	75
13	$BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$	1	90

В настоящей работе на примерах винилэтил-, винилбутил-, винил-β-бутоксиэтилсульфидов показано, что полимеризация тиовиниловых эфиров легко идет в присутствии активного ионного инициатора—эфирата трехфтористого бора. Оптимальные условия блочной полимеризации винилэтилсульфида в присутствии $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, как видно из табл. 1—3, являются довольно жесткими: нагревание в течение 2—3 *ч* при 60—70° в присутствии 1% (по весу) катализатора.

Таблица 2

Влияние температуры на выход полимера винилэтилсульфида
[5 *г*, 3 *ч*, 1% $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$]

№ опыта	Температура в °C	Выход полимера в %
11′	20	Следы
11	40	48
13	60	90
12	70	94
6	80	91
1	90	89

Таблица 3

Влияние продолжительности нагревания на выход полимера винилэтилсульфида
[5 *г*, 60°, 1% $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$]

№ опыта	Время нагревания	Выход полимера в %
7	30 *мин*	48
9	1 *ч*	78
10	3 *ч*	90

Для полимеризации тиовиниловых эфиров иного строения (β-бутоксиэтилвинилсульфид, бутилвинилсульфид) оказались благоприятными приблизительно те же условия (табл. 4).

Таблица 4

Условия полимеризации и некоторые свойства полимеров тиовиниловых эфиров $CH_2{=}CH{-}SR$

№ опыта	R	Количество BF_3 $(C_2H_5)_2O$ в % по весу	Температура в °C	Время нагревания в часах	Выход полимера в %	Свойства полимеров		Найдено в %			Вычислено в %		
						n_D^{20}	вязкость в сантипуазах (1% раствор в бензоле)	C	H	S	C	H	S
29	$C_4H_9OCH_2CH_2-$	1	60	3	62	1,5128	0,687	60,04	10,23	20,10	59,94	10,07	20,02
30	C_4H_9-	1	60	2	72	1,5305	0,694	61,95	10,40	27,52	62,00	10,41	27,59
31	C_2H_5-	1	60	3	95	1,5571	0,692	54,49	9,20	36,04	54,54	9,09	36,30

Таким образом, и в случае тиовиниловых эфиров можно получить высокий выход полимеров в присутствии ионного катализатора. Однако характер реакции существенно отличается от полимеризации простых виниловых эфиров, для которых ничтожные следы $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ вызывают взрывоподобное течение процесса, в связи с чем полимеризация последних должна производиться при глубоком охлаждении [8]. Для тиовиниловых эфиров необходимо значительное количество катализатора и длительное нагревание. Активирование процесса полимеризации тиовиниловых эфиров с целью получения более высокомолекулярных полимеров путем введения полярных растворителей (типа ксилола) или галоидопроизводных (типа бромистого бутила) не удалось, хотя для ионной полимеризации углеводородов известно их активирующее влияние [9].

Густовязкие, слегка окрашенные в желтый цвет полимеры очищаются осаждением из бензола метанолом (с добавкой 1% аммиака для нейтрализации катализатора). Растворяются они в ацетоне, бензоле, диоксане, хлороформе, дихлорэтане, простых и сложных эфирах, а осаждаются низшими спиртами и углеводородами. Некоторые свойства полимеров приведены в табл. 4. В отличие от полимеров своих кислородных аналогов полимеры тиовиниловых эфиров обладают способностью совмещаться с полистиролом, давая гомогенные прозрачные оптически однородные пленки.

Механизм ионной полимеризации тиовиниловых эфиров в присутствии эфирата трехфтористого бора можно представить обычной схемой с участием промотора (следов воды, присутствие которых в реакционной среде не исключено)*

а) промотирование: $BF_3 + H_2O \rightarrow [BF_3OH]^-H^+ \rightleftarrows H^+ + [BF_3OH]^-$;

б) инициирование: $CH_2 = \underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{CH}} + H^+ \rightarrow CH_3 - \underset{\displaystyle SR}{\underset{|}{\overset{+}{CH}}}$;

* Так как полимеризация идет при достаточно высокой температуре, то возможно, что она осуществляется и без участия промоторов, как это было показано на других системах Гантмахер и Медведевым [10]. Характер концевых групп полимера в обоих случаях будет одинаковым.

в) рост цепи: $CH_3\overset{+}{C}H(SR) + n\,CH_2=CH(SR) \rightarrow CH_3-CH(SR)[CH_2-CH(SR)]_{n-1}-CH_2-\overset{+}{C}H(SR)$;

г) обрыв цепи:

$$CH_3-CH(SR)[CH_2-CH(SR)]_{n-1}-CH_2-\overset{+}{C}H(SR) \rightarrow CH_3CH(SR)[CH_2-CH(SR)]_{n-1}-CH=CH(SR)+\overset{+}{H}.$$

Обрыв цепи, по-видимому, соответствует приведенной схеме, так как концевые группы полимера действительно имеют тиовинильный характер. Это подтверждается совпадением найденных нами величин среднечислового молекулярного веса, полученных для этих полимеров криоскопическим и химическим путем.

Для определения молекулярного веса полимеров химическим путем был применен предложенный ранее для мономерных винилсульфидов метод алкалиметрического титрования, основанный на количественном их расщеплении спиртовым раствором сулемы [11]:

$$\ldots CH=CH(SR)+HgCl_2+2C_2H_5OH \rightarrow R-S\cdot HgCl+HCl+\ldots CH-CH(OC_2H_5)_2$$

Сходимость определений величины молекулярного веса химическим и криоскопическим путем лежит в пределах ошибок определения (табл. 5).

Степень полимеризации для полимеров, синтезированных под влиянием ионных катализаторов, значительно ниже, чем степень полимеризации для полимеров, полученных на основе тех же тиовиниловых эфиров свободно-радикальным путем [1, 2].

Изучение условий полимеризации тиовиниловых эфиров в присутствии $BF_3\cdot(C_2H_5)_2O$ и некоторых свойств образующихся полимеров подтверждает сравнительно малую активность винилсульфидов в ионных превращениях.

Таблица 5

Определение молекулярных весов полимеров криоскопическим и химическим методами $CH_2=CH-SR$

№ опыта	R	M криоскопическим методом	M химическим методом
31	C_2H_5-	2100	2070
30	C_4H_9-	2030	1900
29	$C_4H_9OCH_2CH_2-$	2800	2750

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) **Методика полимеризации.** Все тиовиниловые эфиры непосредственно перед опытом перегонялись в токе азота и имели константы, соответствующие литературным данным [12]. В большинстве опытов количество взятого мономера составляло 5 *г*. Полимеризация велась в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником, термометром и газоподводной трубкой, через которую непрерывно пропускался слабый ток сухого очищенного азота. Нагревание и перемешивание велись непрерывно.

Катализатор $BF_3\cdot(C_2H_5)_2O$, очищенный перегонкой, при помощи капельницы с капиллярным кончиком вносился через специальный отвод в газопроводной трубке; при этом всегда наблюдался незначительный (5—8°) скачок температуры. Постепенное внесение катализатора по сравнению с одновременным преимуществ не имело, поэтому в большинстве опытов катализатор вносился сразу весь. Вязкость реакционной массы возрастала постепенно, становясь максимальной через 3 *ч* при температуре 60°. Полученный полимер при перемешивании растворялся в минимальном количестве бензола (5—10 *мл*), осаждался 250 *мл* метанола,

насыщенного аммиаком (1%-ный раствор) и оставлялся до просветления раствора над ним. Полимер дважды промывался 10—15 *мл* метанола, затем переосаждался и вновь дважды промывался до полного удаления мономера, что определялось по отсутствию качественной реакции на тиовиниловый эфир со спиртовым раствором сулемы [11]. После этого полимер переносился в бюкс и высушивался при 60° в вакууме (2 *мм*) до постоянного веса.

б) **Определение не вошедшего в полимеризацию тиовинилового эфира.** Для контроля выхода полимеров по количеству непрореагировавшего тиоэфира «сулемовым» методом замерялся общий объем метанола, пошедшего на осаждение и промывание полимера; к 5 *мл* из этого объема, предварительно нейтрализованным соляной кислотой, связывающей аммиак, приливается избыток 20%-ного спиртового раствора сулемы. Через 24 *ч* выделившаяся кислота оттитровывалась 0,1 *N* раствором едкого натра (при предварительном приливании насыщенного раствора хлористого натрия, что позволяет вести титрование с фенолротом [13], дающим более резкий переход окрасок, чем метилоранж). Баланс некоторых опытов приведен в табл. 6.

Таблица 6

Баланс тиовинилового эфира $CH_2{=}CH{-}SR$, заполимеризовавшегося и невошедшего в полимеризацию

[5 *г*, 60°, 3 *ч*, 1% $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$]

№ опыта	R	Количество полимера в %	Количество мономера, не вошедшего в полимеризацию (найденного титрованием) в %	Сумма полим. и моном. в %
6	C_2H_5-	91	6 2	99
13	C_2H_5-	90	7 0,5	98
21	C_4H_9-	92,5	6	98,5
24	$C_4H_9OCH_2CH_2-$	64	35	99

в) **Титрование концевых групп.** Для определения молекулярного веса навеска полимера (0,8600 *г*) растворялась в 35 *мл* бензола; к раствору добавлялось 10 *мл* $HgCl_2$ (20% в этаноле) и оставлялось на 24 *ч*. Титрование велось в присутствии индикатора фенолрота по методу, указанному выше. Значительное разбавление бензолом не снижает точности титрометрического определения (установлено для индивидуальных тиовиниловых эфиров в присутствии сулемы в этаноле [2]). Расчет производился по формуле:

$$M = \frac{p \cdot 10\,000}{a \cdot F},$$

где M — молекулярный вес полимера; p—навеска полимера, взятая для анализа; a — количество миллилитров NaOH с фактором F, пошедших на титрование.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что, благодаря сравнительно небольшой склонности тиовиниловых эфиров к ионным превращениям, они дают количественный выход полимеров только под влиянием активного ионного катализатора $[BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O]$ и в сравнительно жестких температурных условиях.

2. В качестве химического метода определения молекулярного веса использован метод титрования тиовинильных концевых групп полимера.

3. Показано, что в условиях ионной полимеризации образуются значительно более низкомолекулярные полимеры тиовиниловых эфиров, чем в условиях свободно-радикальной полимеризации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Сообщ. о научн. работах членов ВХО им. Менделеева, вып. 3, стр. 31, 1955.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1230.
3. C. Price, J. Zompfler, J. Am. Chem. Soc. **72**, 14 (1950); C. Price, H. Morita, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4747 (1953).
4. W. Reppe, H. Ufer, E. Kühn, Ам. пат. 2125649 (1938); C. A. **32**, 7, 615 (1938).
5. W. Reppe, Ам. пат. 2188778 30.I (1940).
6. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
7. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 526.
8. C. E. Schildknecht, Vinyl and related Polymer, N. Y. 1952.
9. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин, Нефт. хоз. **10**, 36 (1947).
10. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев и Т. Э. Липатова, ДАН **86**, № 6, 1109 (1952).
11. Е. Н. Прилежаева и М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 517.
12. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 906.
13. R. W. Martin, Anal. chem. **21**, № 8, 1921 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

В. В. КОРШАК, Т. М. ФРУНЗЕ и Э. А. КРАСНЯНСКАЯ

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 1. О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ У АЗОТА НА СВОЙСТВА ПОЛИАМИДОВ ИЗ *p,p'*-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА

Широкое исследование полиамидов из алифатических дикарбоновых кислот и ароматических диаминов, проведенное рядом исследователей [1—6], показало, что эти соединения имеют высокие температуры плавления, плохо растворимы и отличаются большой хрупкостью. Это своеобразие определяется, очевидно, наличием больших межцепных сил, зависящих от присутствия в этих полиамидах как ароматических ядер, так и амидных групп. Ароматические ядра являются причиной появления полярных сил, а амидные группы — водородных связей, что приводит к образованию весьма жестких структур.

«Разбавление» ароматических ядер введением метиленовых групп между фенильными группами дает лишь небольшой эффект, как это показали Лосев и Федотова [5] на полиамидах из *p*, *p'*-диаминодифенилметана, а также один из нас совместно с Рогожиным [3] на полиамидах из *p*, *p'*-диаминодифенилэтана. Поэтому мы поставили своей задачей выяснить, в какой степени водородные связи между амидными группами оказывают влияние на свойства этих полиамидов.

Как известно [7—9], в случае алифатических полиамидов замещение атома водорода в амидной группе на алкильную группу оказывает весьма резкое влияние на свойства, снижая температуру плавления, увеличивая растворимость и уменьшая механическую прочность и твердость. Поэтому замещение атомов водорода в амидных группах ароматических полиамидов должно было дать соединения, у которых не будет водородных связей и останется лишь взаимодействие ароматических ядер. С этой целью нами были получены полиамиды из таких алифатических дикарбоновых кислот, как адипиновая, азелаиновая и себациновая и N, N'-диалкил-*p,p'*-диаминодифенилметана. Вместе с этим были получены сополимеры этих диаминов и *p,p'*-диаминодифенилметана с теми же кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. N,N'-Диметил-*p*, *p'*-диаминодифенилметан и N, N'-диэтил-*p*, *p'*-диаминодифенилметан были получены (с 60%-ным выходом) путем конденсации соответствующего N-алкиланилина с формальдегидом в кислой среде [10] и имели следующие константы: N,N'-диметил-*p,p'*-диаминодифенилметан кипел при 198° (2 *мм*) и плавился при 55,5°; N,N'-диэтил-*p,p'*-диаминодифенилметан кипел при 214° (2 *мм*) и плавился при 17°, что соответствует литературным данным [10, 11].

p,p'-Диаминодифенилметан был приготовлен при конденсации анилина с формальдегидом в кислой среде или при реакции солянокислого анилина с метиленанилином, предварительно полученным конденсацией анилина с формальдегидом [12]. *p*, *p'*-Диаминодифенилметан плавился при 91,5°, что соответствует литературным данным [12]. Диамины перегонялись в вакууме непосредственно перед поликонденсацией.

Дикарбоновые кислоты перекристаллизовывались из воды и тщательно высушивались. Адипиновая кислота плавилась при 152,5°, азелаиновая кислота плавилась при 107°, а себациновая кислота имела т. пл. 134°, что совпадает с литературными данными [13—15].

Так как взятые нами диамины не образуют солей с дикарбоновыми кислотами жирного ряда, то в реакцию поликонденсации брались эквивалентные количества дикарбоновых кислот и диаминов. Степень замещения амидного водорода изменялась путем введения в поликонденсацию различных молярных соотношений диалкилзамещенного и незамещенного диаминов.

Методика проведения поликонденсации и исследования полученных продуктов были описаны в предыдущих сообщениях [16, 17]. Реакция поликонденсации проводилась при нагревании смеси исходных веществ в токе очищенного от кислорода азота при постепенном повышении температуры от 150 до 250° в течение 6 ч и дополнительном нагревании при этой температуре в вакууме в течение 2—4 ч. При получении незамещенных полиамидов, а также замещенных полиамидов адипиновой кислоты с 30% замещения, смесь реагирующих веществ сначала плавилась при 150°, давая бесцветный расплав. При нагревании расплава при 190° через 15—20 мин расплав становился мутным, вязким, а затем образовывались твердые продукты, не плавящиеся до 250°, так что дальнейшее нагревание реакционных продуктов проводилось в твердой фазе. В остальных случаях реакционные продукты до конца реакции поликонденсации находились в расплавленном состоянии.

Полученные нами полиамиды представляли собой светло-желтые твердые продукты, постепенно изменяющиеся от прозрачных, низкоплавких, эластичных в случае алкилзамещенных полиамидов, до непрозрачных, высокоплавких, твердых и хрупких веществ в случае исходных диаминов, не замещенных при атоме азота. Для полиамидов определяли температуру размягчения и плавления при медленном нагревании образца в пробирке под слоем парафина. Удельные вязкости 0,5%-ных растворов в трикрезоле лежали в пределах 0,09—0,15. Свойства полученных полиамидов приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных таблицы, свойства полиамидов изменяются в зависимости от степени замещения, строения кислоты и замещающей группы. Незамещенные полиамиды из p, p'-диаминодифенилметана представляют собой твердые, непрозрачные вещества, плавящиеся в области температур 250—300°. Как раньше отмечалось Лосевым и Федотовой [9], полиамид, полученный из адипиновой кислоты и p, p'-диаминодифенилметана, дает продукт, не растворимый в трикрезоле и разлагающийся раньше, чем будет достигнута его точка плавления.

При замещении амидного водорода на алкильный радикал значительно снижаются температуры размягчения и плавления полимеров, которые представляют собой почти бесцветные просвечивающие роговидные продукты. Эластические свойства проявляются наилучшим образом у таких полиамидов, которые содержат 70% остатков N-замещенного диамина; они представляют собой прозрачные вещества, дающие эластичные волокна.

При дальнейшем увеличении количества алкильных групп у азота (100% N-алкилзамещенного полиамида) у полимеров появляются пластические свойства. Полностью N-алкилзамещенные полиамиды представляют собой прозрачные вещества, они обладают наиболее низкими температурами размягчения и плавления. Так, полимер со 100%-ным этилзамещением является мягким веществом уже при комнатной температуре.

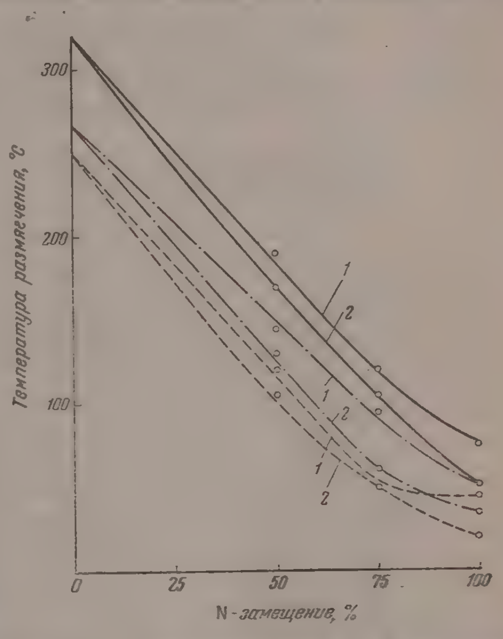
Таблица

Заместитель у азота	Замещение: Дикарбоновая кислота	100%: Внешний вид	100%: Температура размягчения в °C	100%: Температура плавления в °C	70%: Внешний вид	70%: Температура размягчения в °C	70%: Температура плавления °C	50%: Внешний вид	50%: Температура размягчения в °C	50%: Температура плавления в °C	0%: Внешний вид	0%: Температура размягчения в °C	0%: Температура плавления в °C
Метил	Адипиновая	Прозрачный	75—80	115—120	Прозрачный, роговидный	120—125	Разлагается при 270—280	Непрозрачный	190—195	Разлагается при 300	Непрозрачный	320—330	Разлагается при 350—360
	Азелаиновая	Прозрачный	50—51	57—58	Прозрачный	95—100	190—195	Просвечивающий, роговидный	128—135	290—295	Непрозрачный	265—270	270—275
	Себациновая	Прозрачный	45—46	54—55	Прозрачный	50—55	70—75	Мутный, роговидный	120—125	190—195	Непрозрачный	255—260	262—265
Этил	Адипиновая	Прозрачный	52—55	60—62	Прозрачный, роговидный	105—110	Разлагается при 270—280	Непрозрачный	170—175	Разлагается при 300			
	Азелаиновая	Прозрачный	35—36	40—41	Прозрачный	60—65	80—85	Мутный, роговидный	120—125	185—190			
	Себациновая *	Прозрачный	18—20	30—32	Прозрачный	50—55	75—80	Мутный, роговидный	105—110	185—190			

* Степень кристалличности полиамидов из себациновой кислоты по рентгенографическим данным составляют соответственно для незамещенного полиамида 60%, для 50%-N-этилзамещенного полиамида—10%. 100%-N-этилзамещенный полимер аморфен.

Рассмотрение рентгенограмм показывает, что незамещенный полиамид из себациновой кислоты обладает степенью кристалличности 60%. С увеличением процента замещения амидного водорода кристалличность резко падает. Так, например, 50%-N-этилзамещенный полисебацинамид имеет 10% кристалличности, 100%-N-этилзамещенный — полностью аморфен.

Длина цепи дикарбоновой кислоты, вводимой в реакцию поликонденсации, существенным образом влияет на свойства полиамида. Для всех полиамидов, независимо от степени N-замещения, с увеличением молекулярного веса кислоты снижается температура размягчения и температура плавления. Следует отметить интересные особенности полиамидов, полученных из адипиновой кислоты; они обладают наиболее высокими температурами размягчения и плавления. Это явление объясняется усилением взаимодействия цепей в полиариладипинамидах за счет увеличения содержания амидных — NHCO-групп. Кроме того, все полиариладипинамиды (за исключением полностью алкилзамещенных) не растворяются в крезоле и других органических растворителях и при нагревании начинают разлагаться раньше, чем достигается их температура плавления.



Фиг. 1. *1*—N-метилзамещенные; *2*—N-этилзамещенные полиамиды; полиамиды с адипиновой кислотой (—); полиамиды с азелаиновой кислотой (—·—); полиамиды с себациновой кислотой (— — —)

На фиг. 1 показано изменение температур размягчения полученных нами полиамидов в зависимости от содержания алкильных групп у атомов азота для различных кислот.

Следует также отметить, что независимо от строения кислоты с увеличением содержания алкильных групп у азота температуры размягчения и плавления равномерно снижаются. Интересно, что в случае азелаиновой кислоты действие фактора четности не проявляется и полиамиды на ее основе имеют температуры плавления, лежащие между температурами плавления полиамидов из адипиновой и себациновой кислот. Влияние замещающей группы проявляется в небольшой степени. При сравнении полиамидов с равной степенью N-замещения мы видим, что этилзамещенные продукты плавятся несколько ниже, чем их метилзамещенные аналоги, что является следствием большего объема этильной группы по сравнению с метильной.

Рассматривая в целом изменение свойств N-алкилзамещенных полиамидов, можно сделать вывод, что основным фактором, определяющим их свойства, являются водородные связи между амидными группами. Устранение возможности образования водородных связей путем замещения водорода амидной группы на алкил приводит к низкоплавким пластичным веществом. Следовательно, взаимодействие ароматических ядер играет второстепенную роль в определении свойств полиамидов этого типа.

ВЫВОДЫ

1. Получены полиамиды из N, N′-диалкил-*p*, *p*′-диаминодифенилметана и адипиновой, азелаиновой, себациновой кислот с различной степенью замещения амидного водорода на метильный или этильный радикал.

2. Показано, что при замещении амидного водорода метильной или этильной группой с увеличением доли N-алкилзамещения происходит снижение температур размягчения и плавления.

3. Показано, что с увеличением молекулярного веса дикарбоновой кислоты также происходит снижение температуры плавления. В случае азелаиновой кислоты фактор четности не оказывает обычного влияния.

4. Показано, что свойства полиамидов из ароматических диаминов определяются в первую очередь влиянием водородных связей между амидными группами, а взаимодействие ароматических ядер имеет второстепенное значение.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 16.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 551.
2. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ЖОХ **14**, 974 (1944).
3. В. В. Коршак и С. В. Рогожин, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 593.
4. Б. А. Арбузов и С. Р. Рафиков, Научно-исследовательские работы химических институтов АН СССР за 1941—1943 гг., Изд. АН СССР, М., 1944, стр. 173.
5. И. П. Лосев и О. Я. Федотова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, Изд. Советская наука, М., 1955, вып. 20, стр. 153, 158.
6. K. Jura, K. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Suppl. Bind. **44**, 474 (1941).
7. B. S. Biggs, C. J. Frosh, R. H. Erickson, Ind. Eng. Chem. **38**, 1016 (1946).
8. E. L. Wittbecker, R. C. Houtz, W. W. Watkins, Ind. Eng. Chem. **40**, 875 (1948).
9. W. O. Baker, C. S. Fuller, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1120 (1943).
10. J. Braun, Ber. **41**, 2150 (1908).
11. E. C. Wagner, J. Am. Chem. Soc. **56**, 1944 (1934).
12. J. T. Scanlan, J. Am. Chem. Soc. **57**, 890 (1935); Р. Мелау и Г. Т. Бухерер, Практическое руководство по химии красящих веществ, Л., 1928, стр. 68, 203.
13. C. Ciamician, P. Silber, Ber. **29**, 485 (1896).
14. C. Harries, C. Thieme, Ann. **343**, 360 (1905).
15. A. Voerman, Rec. **23**, 272 (1904).
16. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 163.
17. В. В. Коршак и Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 372.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

В. В. КОРШАК, И. А. ГРИБОВА и М. А. АНДРЕЕВА

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ЭФИРОВ АЛКИЛ- И АРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Многие гетероциклические соединения способны полимеризоваться при нагревании в присутствии различных катализаторов. Способность к полимеризации гетероциклических соединений весьма сильно изменяется в зависимости от числа атомов в цикле, природы и количества гетероатомов, наличия и положения полярных групп и наличия и природы заместителей в цикле [1].

До настоящего времени в литературе были описаны случаи полимеризации различных гетероциклических соединений, содержащих такие гетероатомы, как азот [2], кислород [3], серу [4] и кремний [5]. Арбузов и Зороастрова [6] впервые открыли, что циклические эфиры фосфористой кислоты, имеющие семь или восемь атомов в кольце, легко полимеризуются, и показали принципиальную возможность использования подобных соединений для получения фосфорсодержащих полимеров.

Целью нашего исследования являлось выяснение способности различных эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот к полимеризации для получения таким путем фосфорорганических полимеров. Для выяснения влияния числа атомов в цикле, наличия в нем других гетероатомов, а также природы заместителя у атома фосфора нами были синтезированы циклические эфиры, исходя из хлорангидридов метил-,бутил-,хлорметил- и фенилфосфиновых кислот и следующих гликолей: этиленгликоля, триметиленгликоля, тетраметиленгликоля, пентаметиленгликоля и диэтиленгликоля. Свойства полученных циклических эфиров, содержащих пяти-, шести-, семи- и восьмизвенные кольца, указаны в таблице.

Выделение в чистом виде восьмичленных эфиров представляло значительные трудности, так как при перегонке реакционной массы под вакуумом наблюдается сильное разложение. Очевидно при реакции дихлорангидридов фосфиновых кислот с гликолями происходит образование, главным образом, полимерного эфира, и лишь при нагревании его в результате термической деструкции происходит деполимеризация и образование мономерного фосфинового эфира.

Полимеризация циклических эфиров проводилась при нагревании до 140° в течение 10 *ч*. В отдельных случаях продолжительность нагревания увеличивалась до 20 и даже до 70 *ч*, но существенного изменения выхода и молекулярного веса образующегося полимера это не давало. В отсутствие катализаторов полимеризация происходила слишком медленно, поэтому к мономеру добавлялся катализатор. В качестве последнего применялся металлический натрий или вода в количестве 3—5%. В отдельных случаях мономеры оставлялись стоять при обычной температуре. В этом случае полимеризация наступала только спустя очень продолжительное время. Так, эфир из этиленгликоля и метилфосфиновой кислоты заполимеризовался полностью (99,1%) через 16 месяцев и образовал такой же полимер, как и в случае полимеризации с металлическим натрием. Кроме металлического натрия и воды были испытаны следующие катализаторы полиме-

ризации: едкий натр, углекислый калий, соляная кислота, уксусная кислота, адипиновая, фосфорная кислоты, камфаросульфокислота, гидрат окиси лития, гексаметилендиамин, гексаметилендиаммонийадипинат. Все эти соединения оказались приблизительно одинаковыми по своей активности и давали полимеры одинакового качества. Только в случае фосфорной кислоты не происходило полимеризации, а вместо полимера получалась соответствующая алкил- или арилфосфиновая кислота, очевидно, в результате омыления и распада исходного мономера.

Таблица

№ по пор.	Формула эфира	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход полимера в %	Удельная вязкость 1,5%-ного раствора полимера в крезоле
1	2	3	4	5	6	7	8
1	$CH_3P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2}{OCH_2}$	104—105 (3)	—	1,3219	1,4470	96,9	0,08
2	$C_6H_5P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2}{OCH_2}$	119—122 (3)	58—59	—	—	92,1	0,34
3	$CH_3P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2}{OCH_2}CH_2$	110—112 (3)	98—99	—	—	52,7	0,06
4	$CH_3P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2CH_2}{OCH_2CH_2}$	97—99 (3)	67,5—69	—	—	56,1	0,11
5	$ClCH_2P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2CH_2}{OCH_2CH_2}$	118—119 (3)	67—68	—	—	63,5	0,07
6	$n\text{-}C_4H_9P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2CH_2}{OCH_2CH_2}$	120—122 (5)	—	1,1073	1,4627	—	—
7	$C_6H_5P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2CH_2}{OCH_2CH_2}$	125—127 (3)	76—77,5	—	—	—	—
8	$CH_3P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2CH_2}{OCH_2CH_2}CH_2$	118—120 (4)	—	1,1519	1,4652	65,0	0,12
9	$CH_3P(O)\genfrac{}{}{0pt}{}{OCH_2CH_2}{OCH_2CH_2}O$	105—107 (3)	—	1,3250	1,4644	59,7	0,16

У продуктов полимеризации определялось количество образовавшегося полимера, удельная вязкость раствора (1,5%) в крезоле. Полученные результаты приведены в таблице (графы 7 и 8).

Выход полимера изменяется при возрастании количества катализатора и времени нагревания. Так, в случае семичленных эфиров увеличение количества катализатора с 1 до 7% увеличивало выход с 26,7 до 64,5%, при проведении реакции при температуре 140° в присутствии металлического натрия. Увеличение времени нагревания с 3 до 30 *ч* изменяет выход полимера с 45,6 до 58,7%. Однако вязкость раствора образующегося полимера не изменялась практически с изменением времени реакции и количества катализатора, оставаясь постоянной.

Сравнивая выходы полимеров, полученные при полимеризации различных исследованных нами эфиров, можно сделать вывод, что наиболее легко полимеризуются пятизвенные эфиры, в то время как восьми-, семи-

и особенно шестичленные эфиры полимеризуются медленнее. Существенного влияния природы заместителей у атома фосфора на скорость полимеризации фосфиновых эфиров не заметно.

Полученные нами полимеры представляют густые вязкие жидкости, растворимые в хлороформе, этиловом спирте, крезоле и не растворимые в бензоле, петролейном эфире и серном эфире. Определение молекулярного веса в крезоле показало, что в большинстве случаев мы имели полимеры с коэффициентом полимеризации три или четыре и лишь в отдельных случаях более высокомолекулярные продукты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорангидрид метилфосфиновой кислоты. Хлорангидрид метилфосфиновой кислоты был получен из диметилового эфира метилфосфиновой кислоты, действуя на него пятихлористым фосфором [7]. Диметиловый эфир метилфосфиновой кислоты был получен по методу Арбузова [8] с выходом ~ 70%; т. кип. 181°. Хлорангидрид метилфосфиновой кислоты — белое кристаллическое вещество; т. пл. 31—32°.

Хлорангидрид бутилфосфиновой кислоты. Хлорангидрид бутилфосфиновой кислоты был получен по методу Киннера и Перрена [9]. Выход хлорангидрида ~ 80%; т. кип. 70—73° (7 *мм*), что соответствует литературным данным [9].

Хлорангидрид фенилфосфиновой кислоты. Хлорангидрид фенилфосфиновой кислоты был получен из фенилтетрахлорфосфина и сернистого газа [10]. Выход хлорангидрида фенилфосфиновой кислоты 92% от теорет.; т. кип. 83—84° (1—1,5 *мм*), что соответствует литературным данным [10].

Хлорангидрид α-хлорметилфосфиновой кислоты. Хлорангидрид α-хлорметилфосфиновой кислоты получен из формальдегида и треххлористого фосфора по методу Кабачника [11]; выход 60% от теорет.; т. кип. 77—78° (10 *мм*), что соответствует литературным данным [11].

Гликолевый эфир метилфосфиновой кислоты (2-Метил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфа-циклопентан)

В четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой, помещали 12,4 *г* этиленгликоля, 40,4 *г* триэтиламина и 300 *мл* диоксана. Из капельной воронки при энергичном перемешивании постепенно прибавляли 26,6 *г* хлорангидрида метилфосфиновой кислоты, растворенных в 100 *мл* диоксана. Температура реакционной массы не должна превышать 0±5°. После окончания прикапывания реакционную массу нагревали в течение часа на кипящей водяной бане, а затем оставляли стоять на ночь. Выделившийся солянокислый триэтиламин отфильтровывали и промывали диоксаном. Фильтрат собирали вместе, и растворитель отгоняли в вакууме. Затем реакционную массу подвергали разгонке в вакууме. После трех перегонок получен циклический эфир, выход 14,35 *г*, 30% от теорет. Полученный эфир — жидкость, кипящая при 104—105° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4470; d_{20}^{4} 1,3219; найдено MR 24,64; вычислено MR 24,72

Найдено %: C 29,63; 29,74; H 6,02; 6,06
$C_3H_7PO_3$. Вычислено %: C 29,51; H 5,73

Эфир растворяется в бензоле, эфире, диоксане, спирте и других растворителях.

Полимеризация эфира производилась в запаянной ампуле в атмосфере азота в присутствии металлического натрия (3%), при температуре 140° в течение 10 *ч*. Полученный полимер промывался бензолом и сушился до

постоянного веса. Полимер — вязкая, слегка желтоватого цвета жидкость, растворяется в хлороформе, трикрезоле. Выход полимера 96,4%. Вязкость 1,5%-ного раствора полимера в трикрезоле равна 0,08. Молекулярный вес полимера, определенный криоскопически в паракрезоле, равен 495 и 497, что соответствует тетрамеру. Полимеризация в присутствии воды (0,5%) проводилась при температуре 110° в течение 5 *ч* и при 130° в течение 6 *ч*. Выход полимера 88,05%, вязкость 1,5%-ного раствора в трикрезоле 0,12.

Полимеризация без катализатора проводилась при комнатной температуре в течение 16 месяцев. Выход полимера 99,1%, удельная вязкость 1,5%-ного раствора в трикрезоле 0,10.

Гликолевый эфир фенилфосфиновой кислоты
(2-Фенил-2-окса-1, 3-диокса-2-фосфа-циклопентан)

Взято для реакции 12,4 *г* этиленгликоля, 39,0 *г* хлорангидрида фенилфосфиновой кислоты, 40,4 *г* триэтиламина и 400 *мл* диоксана. Условия проведения реакции такие же, как и ранее. В результате разгонки в вакууме получен продукт с т. кип. 119—122° (3 *мм*); выход 6,8 *г*; 18,4% от теорет.

Найдено %: C 51,51; 51,68; H 4,84; 4,84
$C_8H_9PO_3$. Вычислено %: C 52,17; H 4,88

Продукт после перекристаллизации из серного эфира представляет белые кристаллы, плавящиеся при 56—58°; растворяется в спирте, хлороформе, диоксане.

Полимеризация циклического эфира призводилась так же, как и предыдущего эфира, в присутствии катализатора — металлического натрия в количестве 5%, при температуре 140° в течение 10 *ч*. Выход полимера 92,1%. Полимер представлял собой вязкую, густую жидкость. Растворяется в хлороформе, трикрезоле, этиловом спирте. Вязкость 1,5%-ного раствора полимера в трикрезоле равна 0,34.

Триметиленгликолевый эфир метилфосфиновой кислоты
(2-Метил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфациклогексан)

Синтез циклического эфира из триметиленгликоля и хлорангидрида метилфосфиновой кислоты производился по той же методике. Взято для реакции 11,4 *г* триметиленгликоля, 22 *г* дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты, 30,5 *г* триэтиламина и 300 *мл* диоксана. В результате реакции получен эфир, который перегоняется при 110—112° (3 *мм*); выход 12,36 *г*; 60,5% от теорет. Молекулярный вес, определенный криоскопически в диоксане, равен 131,3

Найдено %: C 34,59; 34,63; H 6,59; 6,46
$C_4H_9PO_3$. Вычислено %: C 35,29; H 6,61

Продукт после перекристаллизации из четыреххлористого углерода представляет собой белые кристаллы, плавящиеся при 98—99°, что соответствует литературным данным [12]; растворяется в бензоле, хлороформе, диоксане, спирте.

Полимеризация циклического эфира производилась так же, как и предыдущего эфира, в присутствии металлического натрия (3%), при 140°, в течение 20 *ч*, и привела к образованию тетрамера. Полученный полимер – вязкая, густая жидкость; выход 52,7%. Вязкость 1,5%-ного раствора в трикрезоле равна 0,06, полимер растворяется в хлороформе, трикрезоле.

Тетраметиленгликолевый эфир метилфосфиновой кислоты (2-Метил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфациклогептан)

Взято для реакции 23 *г* бутиленгликоля -1,4, 33 *г* дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты, 48 *г* триэтиламина и 300 *мл* диоксана. Условия проведения реакции такие же, как описаны ранее. Выход циклического эфира 14,4 *г*, что составляет 42,4%. Реакционная масса после отгонки растворителя представляет собой вязкую жидкость, окрашенную в желтый цвет. В результате разгонки под вакуумом была собрана фракция с т. кип. 97—99° (3 *мм*); бесцветная, вязкая жидкость. Переохлажденное вещество имело удельный вес d_4^{20} 1,226; n_D^{20} 1,4623; вычислено MR 34,0; найдено MR 33,6. Молекулярный вес, определенный криоскопически в бензоле, равен 149,3

Найдено %: C 40,30; 40,14; H 7,48; 7,58
$C_5H_{11}PO_3$. Вычислено %: C 40,00; H 7,33

Продукт после перекристаллизации из петролейного эфира представляет собой белые кристаллы, плавящиеся при 67,5—69°, что соответствует литературным данным [13]. Эфир растворим в бензоле, диоксане, эфире и хлороформе.

Полимеризация циклического эфира производилась так же, как и в предыдущем случае. В результате полимеризации получен вязкий продукт, похожий на мед, который подвергали промывке бензолом для очистки от мономера, не вступившего в реакцию. Выход полимера 56,09%. Полученный полимер растворяется в хлороформе, этиловом спирте, крезоле; не растворяется в бензоле, петролейном эфире, серном эфире. Вязкость 1,5%-ного раствора полимера в трикрезоле равна 0,11.

Тетраметиленгликолевый эфир α-хлорметилфосфиновой кислоты (2-Хлорметил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфациклогептан)

Взято для реакции 33,5 *г* хлорангидрида α-хлорметилфосфиновой кислоты, 18 *г* бутиленгликоля-1,4, 40,4 *г* триэтиламина и 400 *мл* диоксана. Условия проведения реакции такие же, как и ранее. В результате разгонки получена фракция с т. кип. 118—119° (3 *мм*); выход 11,8 *г*, что составляет 42% от теорет.

Найдено %: C 32,50; 32,59; H 5,07; 4,78; Cl 18,71; 18,92
$C_5H_{10}PO_3Cl$. Вычислено %: C 32,52; H 5,42; Cl 19,24

Продукт после перекристаллизации из петролейного эфира представляет собой белые кристаллы, плавящиеся при 67—68°; растворяется в бензоле, диоксане, хлороформе.

Полимеризация проводилась в запаянных ампулах, в атмосфере азота в присутствии 5% металлического натрия, в течение 10 *ч*, при температуре 140°. Для очистки от мономера полимер обрабатывался бензолом. В результате было выделено 2,7 *г* полимера, что составляет 62,8%. Полимер высушен до постоянного веса. Получена вязкая, густая жидкость. Вязкость 1,5%-ного раствора полимера в трикрезоле равна 0,07. Полимер растворяется в хлороформе, этиловом спирте, трикрезоле.

Тетраметиленгликолевый эфир бутилфосфиновой кислоты (2-Бутил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфациклогептан)

Взято для реакции 19,6 *г* хлорангидрида бутилфосфиновой кислоты, 11,08 *г* бутиленгликоля-1,4, 22,62 *г* триэтиламина и 200 *мл* диоксана. Условия проведения опыта такие же, как и описаны ранее. После двух разгонок под вакуумом получена бесцветная жидкость с т. кип. 120—

122° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4627; d_4^{20} 1,1073; найдено *MR* 47,43; вычислено *MR* 47,82; выход 6,2 *г*; 28,9% от теорет.

Найдено %: С 49,52; 49,59; Н 9,41; 9,33
$C_8H_{17}PO_3$. Вычислено %: С 50,0; Н 8,85

Эфир растворяется в диоксане, хлороформе, спирте.

Тетраметиленгликолевый эфир фенилфосфиновой кислоты (2-Фенил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфациклогептан)

Взято для реакции 58,5 *г* хлорангидрида фенилфосфиновой кислоты, 27 *г* бутиленгликоля-1,4, 60,6 *г* триэтиламина и 600 *мл* диоксана. Условия проведения опыта такие же, как описанные ранее. После отгонки растворителя реакционная масса в колбе закристаллизовалась. При перегонке в вакууме происходило сильное разложение. Выход небольшой. В результате нескольких разгонок получен твердый кристаллический продукт белого цвета с т. кип. 125—127° (3 *мм*)

Найдено %: С 56,50; 56,41; Н 6,16; 6,21; Р 14,73; 14,66
$C_{10}H_{13}PO_3$. Вычислено %: С 56,60; Н 6,13; Р 14,62

Продукт после перекристаллизации из петролейного эфира имеет т. пл. 76—77,5°; растворяется в хлороформе, бензоле, этиловом спирте, диоксане, дихлорэтане; частично растворяется в серном эфире.

Циклический эфир из диэтиленгликоля и хлорангидрида метилфосфиновой кислоты (2-Метил-2-окса-1,3,6-триокса-2-фосфациклооктан)

Взято для реакции 26,6 *г* хлорангидрида метилфосфиновой кислоты, 21,2 *г* диэтиленгликоля, 40,4 *г* триэтиламина и 400 *мл* диоксана. Осадок выделившегося солянокислого триэтиламина отфильтровывался. Полученная после отгонки растворителя реакционная масса дважды подвергалась разгонке под вакуумом: при вакуумной разгонке наблюдается разложение. Выход эфира 4,62 *г*; 13,9% от теорет.; т. кип. 105—107° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4644; d_4^{20} 1,324; найдено *MR* 34,6; вычислено *MR* 35,5

Найдено %: С 35,47; 35,63; Н 6,92; 6,84
$C_5H_{11}O_4P$. Вычислено %: С 36,15; Н 6,67

Эфир растворяется в диоксане, хлороформе, бензоле.

Полимеризация циклического эфира производилась в ампулах, в атмосфере азота, в присутствии катализатора — металлического натрия, взятого в количестве 3%. Продолжительность реакции 10 *ч*; температура 140°. Полученный полимер для очистки промывали бензолом. Выход полимера 59,7%. Вязкость 1,5%-ного раствора в трикрезоле равна 0,157. Кислотное число 58,03 *мг* КОН на 1 *г* полимера. Полимер представлял собой вязкую, густую жидкость; растворяется в хлороформе, трикрезоле.

Пентаметиленгликолевый эфир метилфосфиновой кислоты (2-Метил-2-окса-1,3-диокса-2-фосфациклооктан)

Взято для реакции 20,8 *г* пентаметиленгликоля, 26,6 *г* хлорангидрида метилфосфиновой кислоты, 40,4 *г* триэтиламина и 400 *мл* диоксана. Выпавший осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывали. Растворитель отгоняли под вакуумом, а оставшуюся реакционную массу дважды подвергали вакуум-разгонке. При этом наблюдалось сильное разложение. Выход эфира 3—5% от теорет.; т. кип. 118—120° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4652;

d_4^{20} 1,1519; найдено *MR* 39,38; вычислено *MR* 41,18. Эфир растворяется в бензоле, хлороформе, диоксане, эфире и других органических растворителях.

Найдено %: C 44,43; 44,47; H 8,09; 7,98
$C_6H_{13}PO_3$. Вычислено %: C 43,90; H 7,92

Полимеризация производилась в ампулах, в атмосфере азота, в присутствии металлического натрия в количестве 3%. Продолжительность реакции 10 *ч* при температуре 140°. Полимер очищается промывкой бензолом. Выход полимера 65,0%. Вязкость 1,5%-ного раствора в трикрезоле 0,12. Полимер представляет собой вязкую, густую жидкость; растворяется в хлороформе, трикрезоле.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы циклические эфиры метил-, α-хлорметил-, бутил- и фенилфосфиновых кислот и следующих гликолей: этиленгликоля, триметиленгликоля, тетраметиленгликоля, пентаметиленгликоля и диэтиленгликоля.
2. Исследована полимеризация пяти-, шести-, семи- и восьмичленных циклических эфиров фосфиновых кислот.
3. Показано, что наибольшей склонностью к полимеризации обладают пятичленные циклические эфиры фосфиновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 102.
2. И. Л. Кнунянц, З. А. Роговин, Ю. Рымашевская и Э. В. Хаит, ЖОХ 17, 987 (1947).
3. F. Fichter, A. Biesswenger, Ber. 36, 1200 (1903).
4. A. V. Tobolsky, F. Leonard, G. P. Roeser, J. Polym. Sci. 3, 604 (1948).
5. M. J. Hunter, J. F. Hyde, E. L. Warrick, H. J. Fletcher, J. Am. Chem. Soc. 68, 667 (1946).
6. А. Е. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 770.
7. Hofman, Ber. 6, 303 (1873).
8. А. Е. Арбузов, ЖРФХО 38, 687 (1906).
9. A. M. Kinnear, E. A. Perren, J. Chem. Soc. 1952, 3437.
10. J. Lindner, W. Wirth, B. Zaunbauer, Monats. 70, 1 (1937).
11. М. И. Кабачник и Е. С. Шепелева, ДАН 75, 219 (1950).
12. A. F. McKay, R. O. Braun, G. R. Wavasour, J. Am. Chem. Soc. 74, 5540 (1952).
13. A. F. McKay, R. A. B. Bannard, R. O. Braun, K. L. Benness, J. Am. Chem. Soc. 76, 3546 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Р. В. ГОЛОВНЯ, Н. А. СИМУКОВА и О. В. СТАРОВСКИЙ

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНО- И ДИ-(*p*-НИТРОФЕНИЛ)ФЕРРОЦЕНА И ДИАЦЕТИЛФЕРРОЦЕНА

Для ферроцена известен сравнительно широкий круг реакций замещения [1—6]. Изучение влияния различных заместителей на реакционную способность ферроценового ядра только начато [7, 8].

В настоящей работе исследовано влияние *p*-нитрофенильной и ацетильной групп на примере моно- и ди-(*p*-нитрофенил)ферроцена и диацетилферроцена, введенных в ферроценовое ядро, на способность к дальнейшему замещению водородов ферроценового ядра.

Оказалось, что как ацетильные, так и *p*-нитрофенильные группы в ферроценовом ядре резко снижают способность к замещению водородов ферроценового ядра. 1,1′-Диацетилферроцен не реагирует с ацетатом ртути ни при комнатной температуре (в условиях меркурирования ферроцена [2]), ни при нагревании (кипячение 3 *ч* в бензольно-спиртовом растворе). Не удалось также ввести в диацетилферроцен третью ацетильную группу при помощи реакции Фриделя—Крафтса. В условиях ацетилирования ферроцена 1,1′- диацетилферроцен не реагирует, а при длительном кипячении в сероуглероде с большим избытком хлористого ацетила в присутствии хлористого алюминия разрушается.

1,1′-Ди-(*p*-нитрофенил)ферроцен также не ацилируется, не меркурируется и не сульфируется в тех условиях, в которых эти реакции протекают для ферроцена. *p*-Нитрофенилферроцен не сульфируется серной кислотой и не ацетилируется (ни хлористым ацетилом в присутствии хлористого алюминия, ни ацетилборфторидом), но при действии ацетата ртути в условиях меркурирования ферроцена [2] дает с незначительным выходом ди-(хлормеркур)нитрофенилферроцен. Таким образом, реакционная способность в моно- и ди-(*p*-нитрофенил)ферроцене, по сравнению с ферроценом, оказывается резко пониженной. Мы продолжаем исследование на других примерах [дифенил-, *p*-толил- и ди-(*p*-бромфенил)ферроцене].

При взаимодействии с диазосоединениями диацетилферроцен ведет себя совершенно отлично от ферроцена. При проведении реакции в условиях, аналогичных арилированию ферроцена [2,9,10], происходит разрушение ферроценового ядра диацетилферроцена и образование продуктов, не содержащих железа, которое обнаруживается в водном растворе в виде ионов. Выделено вещество, анализ которого соответствует по составу ди-(*p*-нитробензолазо)ацетоциклопентадиену.

С хлористыми фенил- и *p*-толилдиазониями 1,1′-диацетилферроцен реагирует так же, как с хлористым *p*-нитрофенилдиазонием, с разрушением ферроценового ядра и образованием аналогичных продуктов, но выходы их ниже. Значительная часть диацетилферроцена возвращается без изменения.

Полученные соединения не дают аддуктов с малеиновым ангидридом и азодикарбоновым эфиром даже при продолжительном нагревании. Попытки получения производных по кетонной группе с гидроксиламином, *p*-нитрофенилгидразином и тиосемикарбазидом дали отрицательный результат. Структура этих соединений исследуется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ди-(хлормеркур)*p*-нитрофенилферроцен получен при меркурировании *p*-нитрофенилферроцена ацетатом ртути с выходом 15%, считая на ацетат ртути. 72% исходного *p*-нитрофенилферроцена выделяется без изменения.

Ди-(хлормеркур)*p*-нитрофенилферроцен представляет собой темно-вишневое вещество, хорошо растворимое только в ацетоне, из которого может быть осаждено петролейным эфиром. При нагревании разлагается, не плавясь

Найдено %: C 24,37; 24,24; H 1,92; 2,13; Fe 6,16; 6,51; Hg 51,03
$C_{16}H_{11}O_2NCl_2Hg_2Fe$. Вычислено %: C 24,72; H 1,43; Fe 7,18; Hg 51,62

1,1′-Ди-(*p*-нитрофенил)ферроцен был получен нами по видоизмененной методике Посона [9] с выходом 67% от теорет. Слегка теплый раствор 0,1 *моя* ферроцена в 200 *мл* ледяной уксусной кислоты был при механическом перемешивании постепенно прибавлен к хлористому *p*-нитрофенилдиазонию, полученному из 0,4 *мол* *p*-нитроанилина. После перемешивания в течение 2 *ч* осадок ди-(*p*-нитрофенил)ферроцена отфильтрован и промыт в аппарате Сокслета бензолом, ацетоном и эфиром.

При восстановлении ди-(*p*-нитрофенил)ферроцена оловом в концентрированной соляной кислоте при длительном нагревании получен с выходом 81% ди-(*p*-аминофенил)ферроцен — желтое вещество с т. пл. 203—206° (с разложением), кристаллизуется из спирта, очень плохо растворяется как в разбавленной, так и в концентрированной соляной кислоте

Найдено %: C 71,93; 71,95; H 5,76; 5,73; N 7,92; 8,03
$C_{22}H_{20}N_2Fe$. Вычислено %: C 71,55; H 5,73; N 7,59

Ди-(*p*-N-бензальаминофенил)ферроцен получен в спиртовом растворе с выходом 81% кристаллизуется из дихлорэтана, т. пл. 222—223°

Найдено %: C 79,26; 79,35; H 5,19; 5,12; N 5,15; 5,07; Fe 10,47; 10,19
$C_{36}H_{28}N_2Fe$. Вычислено %: C 79,41; H 5,18; N 5,14; Fe 10,25

Ди-(*p*-бромфенил)ферроцен получен по описанной выше для ди-(*p*-нитрофенил)-ферроцена методике с выходом 17%. Выделяется первоначально в виде смолообразной массы, которая затвердевает после кипячения со спиртом и растирания с эфиром, кристаллизуется из петролейного эфира и этилового спирта; т. пл. 197—197,5

Найдено %: C 53,53; 53,58; H 3,28; 3,40; Fe 11,30; 11,14
$C_{22}H_{16}Br_2Fe$. Вычислено %: C 53,27; H 3,25; Fe 11,26

Взаимодействие 1,1′диацетилферроцена с диазосоединениями. При добавлении к раствору диацетилферроцена в уксусной кислоте (5,4 *г* в 40 *мл*) водного раствора хлористого *p*-нитрофенилдиазония (получен из 14 *г* *p*-нитроанилина) и перемешивании в течение 30 *мин* при комнатной температуре образовался осадок, который после непродолжительного нагревания на водяной бане был отделен от раствора, высушен на воздухе и обработан в аппарате Сокслета последовательно легким петролейным эфиром, бензолом и спиртом.

Из бензола выделено вещество, представляющее собой малиновые кристаллы, плавящиеся с разложением при 202—203° после перекристаллизации из хлороформа; хорошо растворяется в ацетоне, дихлорэтане, хлороформе, хуже—в бензоле, эфире и петролейном эфире. Анализ его соответствует по составу (*p*-нитробензолазо)ацетоциклопентадиену; выход 49% от теорет.

Найдено %: C 60,29; 60,36; H 4,41; 4,35; N 16,41; 15,88
$C_{13}H_{11}N_3O_3$. Вычислено %: C 60,69; H 4,31; N 16,33

Исходный диацетилферроцен выделен не был.

С хлористым фенилдиазонием реакция проводилась при комнатной температуре в течение 4 *ч*, так как нагревание вызывает сильное осмоление. Из образующегося смолистого осадка и уксуснокислого раствора выделено 52% исходного диацетилферроцена и вещество, не содержащее железа и представляющее собой после перекристаллизации из легкого петролейного эфира и водного спирта оранжево-красные пластинки с т. пл. 70—72°, хорошо растворимые в органических растворителях. Анализ вещества соответствует бензолазоацетоциклопентадиену; выход 40% от теорет., считая на прореагировавший диацетилферроцен

Найдено %: C 73,81; 73,87; H 5,83; 5,84
$C_{13}H_{12}N_2O$. Вычислено %: C 73,56; H 5,69

Определение молекулярного веса (криоскопически, в бензоле) показало, что полученное вещество является мономером

Найдено %: *M* 204,5; 214,7
$C_{13}H_{12}N_2O$. Вычислено %: *M* 212,2

Взаимодействие диацетилферроцена с хлористым *p*-толилдиазонием протекает еще более вяло, чем с фенилдиазонием.

При проведении реакции в течение 1 *ч* при комнатной температуре и 1 *ч* при 40—50° возвратилось без изменения 72% диацетилферроцена. Продукты реакции разделялись хроматографически на окиси алюминия. Выделен (*p*-толуолазо)ацетоциклопентадиен; т. пл. 105—107°; перекристаллизован из циклопентана. Выход 17% от теорет., считая на прореагировавший диацетилферроцен

Найдено %: C 74,28; 74,17; H 6,59; 6,60; N 12,20; 11,95
$C_{14}H_{14}N_2O$. Вычислено %: C 74,32; H 6,24; N 12,38

ВЫВОДЫ

1. Ацетильные и *p*-нитрофенильные группы, введенные в ферроценовое ядро резко снижают способность водородов ферроценового ядра к реакциям ароматического замещения (арилирования диазосоединениями, меркурирования, ацилирования).

2. Взаимодействие диацетилферроцена с диазосоединениями ведет к разрушению ферроценового ядра и получению, по предварительным данным, арилазоацетоциклопентадиена.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 3.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc. 74, 3458 (1952).
2. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня и О. А. Несмеянова, ДАН 97, 459 (1954).
3. P. L. Pauson, Quart. rev. 9, 408 (1955).
4. А. Н. Несмеянов и И. И. Крицкая, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 253.
5. А. Н. Несмеянов и Н. С. Кочеткова, ДАН 109, 543 (1956).
6. А. Н. Несмеянов и Н. А. Волькенау, ДАН 107, 262 (1956).
7. А. Н. Несмеянов и Н. А. Волькенау, ДАН 111, 605 (1956).
8. J. H. Richards, T. J. Curphey, Chem. Ind. 1956, 1456
9. G. D. Broadhead, P. L. Pauson, J. Chem. Soc. 1955, 367.
10. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и Р. В. Головня, ДАН 99, 539 (1954).

Т. Д. КОЗАРЕНКО, К. Т. ПОРОШИН и Ю. И. ХУРГИН

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 5. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА С ЭФИРАМИ ГЛИЦИНА И ЕГО ПЕПТИДОВ

Выяснение роли двуокиси углерода в реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот делает необходимым изучение продуктов взаимодействия двуокиси углерода с эфирами α-аминокислот и эфирами пептидов. В первую очередь было интересно изучить это взаимодействие на эфирах глицина и его пептидов как объектах, наиболее часто исследуемых.

Легкость связывания двуокиси углерода этиловым эфиром глицина в безводном эфире с образованием карбаматов

$$C_2H_5OOCCH_2NH_2HCOONHCH_2COOC_2H_5 \qquad (I)$$

отметили Френкель и Качальский [1]. Нами было обнаружено, что это связывание протекает еще более энергично в отсутствие разбавляющей среды, т. е. в условиях, принятых нами для проведения реакции поликонденсации эфиров глицина [2]. Оказалось, что взаимодействие двуокиси углерода с эфирами глицина характеризуется весьма большой скоростью процесса и сильным разогреванием реакционной массы. Тепловой эффект реакции, казалось, должен бы препятствовать нормальному ходу поглощения двуокиси углерода эфирами глицина, так как, согласно Френкелю и Качальскому [1], образующиеся при этом карбаматы (1) являются термически неустойчивыми веществами, легко распадающимися на исходные компоненты. Однако этого не наблюдается на практике. В условиях отработанной нами методики оказалось, что продукты взаимодействия двуокиси углерода и эфиров глицина являются сравнительно устойчивыми соединениями, разрушающимися лишь при 60° (с выделением двуокиси углерода и исходного эфира глицина в соотношении 1 *мол* CO_2 на 2 *мол* эфира глицина).

В этой связи заслуживает особого внимания тот факт, что карбаматы несимметричного строения

$$\begin{array}{l} CH_3CHCONHCH_2COOH \\ \quad\; | \\ \quad NHCOOHNH_2CH_2COOH \end{array} \qquad (II)$$

оказались менее устойчивыми и, согласно данным Бэйли [3], начинают разлагаться уже при 0°, а при 40° полностью распадаются на дипептид и N-карбоксиглицин. Вместе с тем, по данным того же автора, симметричный карбамат дипептида

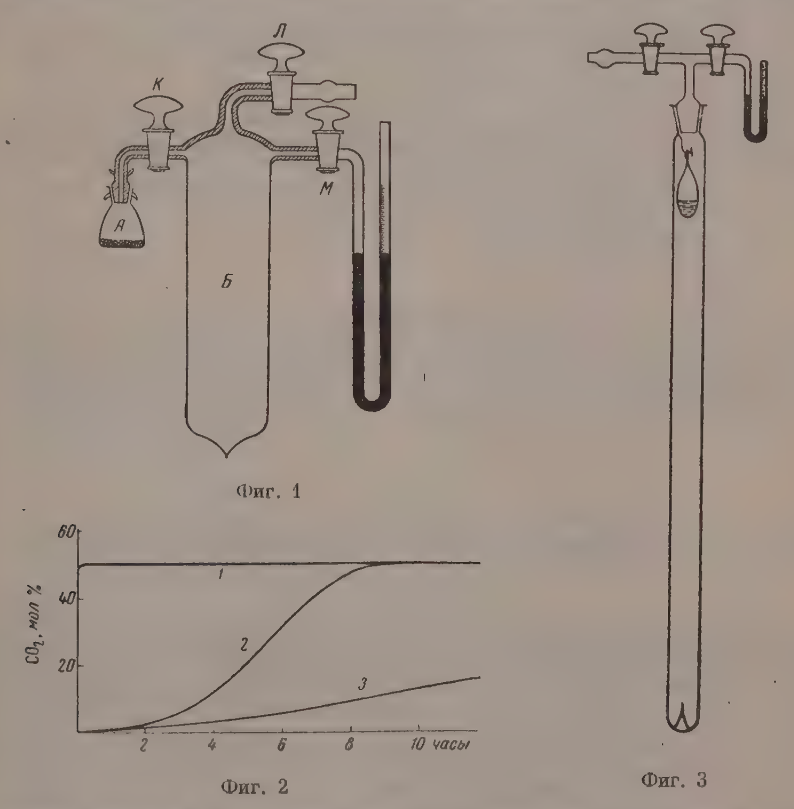
$$\begin{array}{l} R'OOCCHNHCOCHNH{-}COOHNH_2CHCONHCHCOOR' \\ \qquad\;\; | \qquad\quad\; | \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad\; | \\ \qquad\;\; R \qquad\quad R \qquad\qquad\qquad\quad R \qquad\quad R \end{array} \qquad (III)$$

является довольно устойчивым соединением, разлагающимся лишь при 88—89°.

Ввиду достаточной устойчивости карбаматов (I) и (III) и возможности их образования в реакции поликонденсации эфиров глицина важно было решить вопрос, какое из этих соединений более вероятно в реакционной массе, в особенности на стадии появления эфиров диглицина. Решение данного вопроса помогло бы выяснению отдельных стадий поликонденсационных процессов и приблизило бы нас к пониманию механизма реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот. Было ясно, что ответ на этот вопрос может дать прежде всего изучение кинетики образования каждой из двух форм (I) и (III) в отдельности. Поставленные нами опыты по определению скорости образования карбаматов (I) и (III) показали, что соединения (I) являются более вероятными на исследуемом отрезке времени реакции (10—15 *ч* при 40°), так как скорость их образования превосходит скорость образования карбаматов (II). Это, по нашему мнению, является важным доказательством того, что в реакциях превращений эфиров α-аминокислот главная роль принадлежит карбаматам мономерного эфира.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение скорости взаимодействия двуокиси углерода с эфирами глицина и его пептидов производилось по изменению давления двуокиси углерода при постоянной температуре в замкнутой системе постоянного и известного объема. Давление измерялось ртутным манометром, впаянным в стеклянный прибор (фиг. 1). Выпуск



Фиг. 1

Фиг. 2

Фиг. 3

двуокиси углерода к исследуемому веществу, находящемуся в объеме *А*, осуществляется краном *К* при закрытом кране *Л* и открытым кране *М*. Объем *А* предварительно заполняется исследуемым веществом (0,2—0,4 *г*) и откачивается вакуумным насосом до остаточного давления 1 *мм*. Прибор фиг. 1 помещается в термостат (20° + 0,1°). Изменение давления в приборе пересчитано в молярные количества двуокиси углерода, приходящейся на 1 *мол* эфира глицина или пептида, и графически представлено на фиг. 2. Обращает на себя внимание большая скорость связывания двуокиси углерода этиловым эфиром глицина (5 — 10 *сек*), не позволяющая этим методом установить более точный ход процесса. Возникшие сомнения в достаточной скорости открывания крана *К*, производимого вручную, привели к необходимости применения другого принципа приведения в соприкосновение эфира глицина с двуокисью углерода. Удобным для этой цели оказался прибор,

изображенный на фиг. 3, где соприкосновение производится практически мгновенным распылением эфира в атмосфере двуокиси углерода. Последнее достигается вскрытием ампулы, откачанной до 1 *мм* и наполненной эфиром глицина, которая при свободном падении разбивается в нижней части стеклянного цилиндра высотой 80 *см*, объемом 0,8 *л* при помощи специально впаянного бойка. Проведенные опыты с этиловым эфиром глицина в приборе, изображенном на фиг. 3, при температуре 20° показали, что процесс сопровождается связыванием 1 *мол* CO_2 на 2 *мол* эфира и заканчивается за 2—3 *сек*. Однако, по-видимому, и эта скорость не является истинной скоростью изучаемого процесса поглощения, а лишь характеризует скорость диффузионных процессов в капле мономера.

Продукт взаимодействия двуокиси углерода с этиловым эфиром глицина представляет собой весьма вязкую жидкость, которая совершенно отвердевает при температуре ниже 0° и ничем не отличается от карбамата эфира глицина, описанного Френкелем и Качальским [1]. Вещество остается неизменным при нагревании до 55°. При 60° оно полностью выделяет двуокись углерода. Хранение карбамата при 20° в течение нескольких дней не приводит к видимым изменениям, и только через неделю карбамат дает слабую фиолетовую биуретовую реакцию. Еще менее реакционноспособными (в реакции поликонденсации) оказались карбаматы эфира глицилглицина и *d*, *l*-аланилглицилглицина, которые даже при длительном хранении (20°) не изменили биуретовой реакции и показали содержание алкоксигрупп одинаковым для исходных карбаматов.

Карбамат эфира глицилглицина оказался идентичным с карбаматом (III) Бэйли [3]. Будучи смешан с эфиром глицина, этот карбамат осаждается через 10 *мин* петролейным эфиром в неизмененном виде. Такими же свойствами обладает карбамат метилового эфира *d*,*l*-аланилглицилглицина.

ВЫВОДЫ

1. Изучена скорость взаимодействия двуокиси углерода с эфирами глицина, глицилглицина и *d*,*l*-аланилглицилглицина.
2. Установлена инертность к реакции поликонденсации карбаматов эфиров глицилглицина и *d*,*l*-аланилглицилглицина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Frankel, E. Katchalsky, J. Am. Chem. Soc. 65, 1670 (1943).
2. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 974.
3. L. Bailey, J. Chem. Soc. 1950, 12, 3461.

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО и Ю. И. ХУРГИН

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 6. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

Реакция поликонденсации эфиров глицина была свыше пятидесяти лет назад открыта Курциусом [1] и Фишером [2] и тогда же она была использована для синтеза пептидов. До настоящего времени эфиры являются наиболее часто применяемыми производными α-аминокислот в качестве исходных продуктов для синтеза пептидов заданного строения. Одновременно эфиры α-аминокислот часто применяются для синтеза поли-α-аминокислот [3]. Несмотря на широкое применение эфиров α-аминокислот для синтеза пептидов, механизм реакции конденсации этих эфиров остается невыясненным, хотя решение этой задачи имеет большое значение для биохимии и для синтеза поли-α-аминокислот, находящихся в последнее время все большее применение.

Известно, что поликонденсация эфиров α-аминокислот сопровождается образованием линейных эфиров пептидов и значительным количеством дикетопиперазинов:

$$\underset{\text{(I)}}{2H_2NCHRCOOR'} \rightarrow \underset{\text{(II)}}{H_2NCHRCONHCHRCOOR'} + R'OH \qquad (1)$$

$$\text{(II)} + nH_2NCHRCOOR' \rightarrow \underset{\text{(III)}}{H_2NCHRCO(NHCHRCO)_nNHCHRCOOR'} + nR'OH$$

$$\text{(II)} \rightarrow \underset{\text{(IV)}}{\text{цикло-}[NH\text{—}CHR\text{—}CO\text{—}NH\text{—}CHR\text{—}CO]} + ROH$$

В отсутствие каталитических добавок поликонденсация эфиров α-аминокислот не происходит. Ранее было установлено, что ряд кислых веществ обладает инициирующим действием на реакцию поликонденсации эфиров α-аминокислот [4]. Среди исследованных катализирующих агентов наиболее интересной оказалась двуокись углерода.

В настоящем сообщении делается попытка предложить возможный механизм поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода на основании результатов, полученных при изучении химизма и кинетики поликонденсации эфиров глицина и аланина. Механизм поликонденсации под действием других инициаторов [4], таких как HCl и др., возможно отличается от предлагаемого механизма.

При добавлении CO_2 к этиловым эфирам глицина и аланина наблюдалось бурное поглощение газообразной двуокиси углерода жидким эфиром α-аминокислоты. При этом скорость дальнейших процессов зависела от количества добавленного инициатора. Если величина ξ_0, выражающая молярное отношение начальных концентраций двуокиси углерода и эфира α-аминокислоты, не превышает 0,25, наблюдается интенсивная поликонденсация [4, 5]. При этом скорость поликонденсации и состав получаемых продуктов зависят от величины ξ_0 [4—8]. Предельная величина связывания двуокиси углерода характеризуется величиной ξ_0 0,5, т. е. образованием химического соединения со стехиометрическим отношением эфира аминокислоты и CO_2 2:1 [8]. При избытке двуокиси углерода поликонденсация не идет.

Вероятно, первой фазой взаимодействия двуокиси углерода с эфиром аминокислоты является образование эфира N-карбоксиаминокислоты (V):

$$CO_2 + H_2NCHRCOOR' \rightarrow HOOCNHCHRCOOR'$$

(V)

Однако вслед за этим, с очень большой скоростью (процесс поглощения CO_2 эфиром α-аминокислоты длится 2 — 3 *сек*), эфир N-карбоксиаминокислоты взаимодействует с эфиром аминокислоты с образованием карбаматного соединения (VI):

$$R'OOCCHRNH_2 + HOOCNHCHRCOOR' \rightarrow R'OOCCHRNH_2HOOCNHCHRCOOR'$$

(VI)

Качальский и Френкель [9], барботируя двуокись углерода в растворах эфиров аминокислот, получили и охарактеризовали карбаматы (VI). Как и следовало ожидать, конденсации при этом не наблюдалось. Карбаматы (VI) являются термолабильными соединениями, разлагающимися достаточно энергично при температурах выше 55°. Более устойчивыми соединениями являются карбаматные соединения, образованные эфирами пептидов [8]. Эти соединения (VII) были получены при взаимодействии эфиров ди- и трипептида с двуокисью углерода.

$$CO_2 + 2NH_2CHRCO(NHCHRCO)_nOR' \rightarrow$$

$$\rightarrow RO'(COCHRNH)_nCOCHRNH_2HCOONHCHRCO(NHCHRCO)_nOR'$$

(VII)

Эти соединения весьма устойчивы, и поэтому при поликонденсации эфиров пептидов заметного каталитического эффекта не наблюдается. Наряду с симметричными карбаматами (VI) и (VII) могут образовываться несимметричные карбаматы эфиров аминокислоты и пептида (VIII)

$$R'OOCCHRNH_2 + CO_2 + NH_2CHRCO(NHCHRCO)_nOR' \rightarrow$$

$$\rightarrow R'OOCCHRNH_2HOOCNHCHRCO(NHCHRCO)_nOR'$$

(VIII)

которые, так же как карбаматы (VI), являются термолабильными. Карбамат (VIII) ($n = 1$) был выделен и охарактеризован Бэйли [10], который исследовал конденсацию эфиров аминокислот в присутствии ангидридов N-карбоксиаминокислот. Карбаматы (VIII) термолабильны и распадаются с образованием эфира пептида и свободного эфира аминокислоты и двуокиси углерода.

В качестве основной реакции при поликонденсации эфиров α-аминокислот мы предполагаем взаимодействие симметричного карбамата эфира аминокислоты (VI) и эфира n-пептида, с образованием несимметричного карбамата (VIII), который распа-

дается на эфир ($n+1$) пептида, эфир аминокислоты и двуокись углерода по схеме:

$$R'OOCCHRNH_2HOOCNHCHRCOOR' + H_2NCHRCO(NHCHRCO)_nOR' \rightarrow$$

$$\rightarrow R'OOCCHRNH_2HOOCNHCHRCO(NHCHRCO)_{n+1}OR' + R'OH \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2NCHRCOOR' + CO_2 + H_2NCHRCO(NHCHRCO)_{n+1}OR'$$

Таким образом объясняется рост пептидной цепи. При этом регенерируют двуокись углерода и, частично, эфир, аминокислоты, в результате чего в реакционной системе вновь возникает симметричный карбамат эфира аминокислоты (VI), который является истинным мономером в этой реакции. Промежуточные несимметричные карбаматы (VIII) в присутствии эфира аминокислоты неустойчивы, чем обеспечивается энергичный ход поликонденсации.

На скорость превращения эфира дипептида в дикетопиперазины двуокись углерода влияния не оказывает. Поэтому конечная концентрация дикетопиперазина не зависит от начальной концентрации двуокиси углерода [7]. С другой стороны, добавка к эфиру аминокислоты эфиров и трипептидов в присутствии двуокиси углерода значительно ускоряет поликонденсацию [8]. При этом заметно падает конечное содержание дикетопиперазина в реакционной системе. Это может происходить потому, что значительная часть карбамата (VI) реагирует с имеющимися в системе эфирами пептидов, и при этом уменьшается концентрация исходного для дикетопиперазина эфира дипептида.

Таким образом можно дать объяснение обнаруженному ранее [7] ступенчатому росту пептидной цепи путем последовательного роста цепи на один аминокислотный остаток. Ранее было установлено, что при поликонденсации эфира аминокислот в присутствии ангидрида N-карбоксиаминокислоты рост цепи происходит по аминному концу пептида [11]. Это наблюдение не находится в противоречии с предложенным механизмом поликонденсации, так как промежуточные продукты обеих реакций одинаковы.

ВЫВОДЫ

Предложен механизм поликонденсации эфиров α-аминокислот в присутствии двуокиси углерода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Curtius, Ber. 37, 1284 (1904).
2. E. Fischer, Ber. 39, 530 (1906).
3. E. Katchalski, Adv. Protein Chem. 6, 123 (1951).
4. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 663.
5. Ю. И. Хургин, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 174.
6. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 974.
7. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 563.
8. Т. Д. Козаренко, К. Т. Порошин и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 639.
9. M. Frankel, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc. 65, 1670 (1943).
10. J. L. Bailey, J. Chem. Soc. 1950, 3461.
11. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1500.

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Т. А. КОСТ

ДЕЙСТВИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $[Cl(CH_2)_nCCl_2-]_2$

При реакциях нуклеофильных соединений с тетрахлоралканами строения $CCl_3(CH_2)_nCH_2Cl$ имеет место замещение хлора хлорметильной группы во всех случаях, когда $n>1$. 1, 1, 1, 3-Тетрахлорпропан не вступает в обменные реакции с нуклеофильными реагентами [1], лишь в жестких условиях удалось осуществить такой обмен в реакции с анилином и с малым выходом получить 1, 1, 1-трихлор-3-фениламинопропан [2]. Представляло интерес исследовать влияние группировки $-CCl_2-CCl_2-$ в соединениях строения $[Cl(CH_2)_nCCl_2-]_2$ на обменоспособность хлора хлорметильных групп.

Обменные реакции указанного типа представляют интерес и с точки зрения синтеза соединений строения $[(X(CH_2)_nCCl_2—]_2$ и $X(CH_2)_nCCl_2CCl_2(CH_2)_nY$, где X и Y — различные заместители. Было изучено действие йодистого калия, уксуснокислого калия и цианистого натрия на гексахлоргексан, декан и тетрадекан. При этом оказалось, что 1, 3, 3, 4, 4, 6-гексахлоргексан ведет себя по отношению к перечисленным нуклеофильным реагентам подобно 1, 1, 1, 3-тетрахлорпропану и в обменные реакции не вступает. Взаимодействие нуклеофильных соединений с 1, 5, 5, 6, 6, 10-гексахлордеканом во всех случаях привело к замещению хлора хлорметильных групп. Так были получены 1,10-дийод-,1,10-диацетокси-,1,10-дициан-5, 5, 6, 6-тетрахлордеканы. Алкоголизом диацетокситетрахлордекана получен 1,10-диокси-5, 5, 6, 6-тетрахлордекан.

Из 1, 7, 7, 8, 8, 14-гексахлортетрадекана получены 1,14-дийод- и 1,14-дициан-7, 7, 8, 8-тетрахлортетрадеканы. Из несимметричных соединений получены 1, 5, 5, 6, 6-пентахлор-10-ацетоксидекан и 1, 7, 7, 8, 8-пентахлор-14-йодтетрадекан. Исходные гексахлоралканы получались гидрированием, $\alpha, \alpha\alpha$, ω-тетрахлоралканов над платиновым катализатором в присутствии оснований [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение 1,10-дийод-5,5,6,6-тетрахлордекана. 17,5 *г* (0,05 *мол*) 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана и 22,5 *г* (0,15 *мол*) йодистого натрия в 50 *мл* ацетона кипятились в течение 10 *ч*. Получено 15,5 *г* вещества с т. пл. 113—114° (из петролейного эфира); выход 58,0% от теорет.

Найдено %: C 22,66; 22,92; H 3,15; 3,04
$C_{10}H_{16}Cl_4J_2$. Вычислено %: C 22,76; H 3,03

Получение 1,14-дийод-7,7,8,8-тетрахлортетрадекана. 20 *г* (0,05 *мол*) гексахлортетрадекана и 28 *г* йодистого натрия (0,2 *мол*) в 100 *мл* ацетона нагревались в течение 12 *ч* при кипении. Получено 25,8 *г* вещества с т. пл. 94,5—95° (из спирта); выход 89,7% от теорет.

Найдено %: C 28,99; 28,83; H 4,06; 4,11; Hal. 66,85; 67,02
$C_{14}H_{24}Cl_4J_2$. Вычислено %: C 28,59; H 4,11; Hal. 67,29

Полученный дийодид при нагревании с цианистым натрием был превращен в 1,14-дициан-7, 7, 8, 8-тетрахлортетрадекан с т. пл. 93°. Смешанная проба с образцом вещества, полученным взаимодействием гексахлортетрадекана с NaCN, депрессии температуры плавления не показала.

Получение 1,10-диацетокси-5,5,6,6-тетрахлордекана. 17,5 *г* (0,05 *мол*) 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана, 14,7 *г* (0,15 *мол*) уксуснокислого калия (безводного) и 1 *г* йодистого калия в 50 *мл* ледяной уксусной кислоты нагреты при 120° в течение 30 *ч*. Получено 16,5 *г* вещества с т. пл. 102—103° (из спирта); выход 83% от теорет.

Найдено %: C 41,58; 41,57; H 5,47; 5,43; Cl 35,85; 35,83
$C_{14}H_{22}O_4Cl_4$. Вычислено %: C 41,45; H 5,60; Cl 35,81

7 *г* 1, 10-диацетокси-5, 5, 6, 6-тетрахлордекана, 50 *мл* метилового спирта и 0,5 *мл* соляной кислоты кипятились в течение 5 *ч*. Метиловый спирт и метилацетат отогнаны, добавлено еще 50 *мл* метилового спирта и 0,5 *мл* соляной кислоты и смесь нагрета еще 5 *ч*. Получено 4,5 *г* 1,10 диокси-5, 5, 6, 6-тетрахлордекана с т. пл. 76—77° (из бензола); выход 86% от теорет.

Найдено %: C 38,94; 39,05; H 6,09; 5,92
$C_{10}H_{18}O_2Cl_4$ Вычислено %: C 38,81; H 5,81

Получение 1,10-дициан-5,5,6,6-тетрахлордекана. 20 *г* (0,06 *мол*) 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана, 11,2 *г* (0,2 *мол*) цианистого натрия в 10 *мл* воды и 150 *мл* этилцеллозольва нагревались в течение 6 *ч*. Получено 16,8 *г* вещества с т. пл. 93—94° (из спирта); выход 90% от теорет.

Найдено %: C 42,96; 42,87; H 4,76; 4,68; N 8,21; 7,98
$C_{12}H_{16}N_2Cl_4$. Вычислено %: C 43,05; H 4,88; N 8,48

Получение 1,14-дициан, 7,7,8,8-тетрахлортетрадекана. 10 *г* (0,025 *мол*) 1,7,7, 8, 8, 14-гексахлортетрадекана, 3 *г* (0,06 *мол*) цианистого натрия, 0,5 *г* йодистого калия в 10 *мл* воды и в 100 *мл* этилцеллозольва нагревались в течение 6 *ч*. Получено 9,0 *г* вещества с т. пл. 75° (из. петролейного эфира); выход 93% от теорет.

Найдено %: C 49,77; 49,73; H 6,28; 6,22; N 6,91; 6,85
$C_{16}H_{24}Cl_4N_2$. Вычислено %: C 49,75; H 6,26; N 7,25

Получение 8,8,9,9-тетрахлор-1,14-тетрадекандикарбоновой кислоты. 3,5 *г* 1,14-дициан-7, 7, 8, 8-тетрахлортетрадекана, 15 *мл* концентрированной соляной кислоты и 15 *мл* ледяной уксусной кислоты нагревались в течение 8 *ч*. Получено 2,65 *г* вещества с т. пл. 177—178° (из спирта); выход 82,7% от теорет.

Найдено %: C 45,68; 45,93; H 6,12; 6,24; Cl 33,28; 33,37
$C_{16}H_{26}O_4Cl_4$. Вычислено %: C 45,29; H 6,18; Cl 33,43

Получение 1,5,5,6,6-пентахлор-10-ацетоксидекана. 34,9 *г* (0,1 *мол*) 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана, 19,6 *г* (0,2 *мол*) уксуснокислого калия (безводного) и 1 *г* йодистого калия в 100 *мл* ледяной уксусной кислоты нагреты при 120° в течение 18 *ч*. Получено 35 *г* вещества с т. пл. 46—46,5° (из спирта); выход 94% от теорет.

Найдено %: C 38,64; 38,44; H 5,10; 5,16
$C_{12}H_{19}O_2Cl_5$. Вычислено %: C 38,68; H 5,13

Получение 1-йод-7,7,8,8,14-пентахлортетрадекана. 15 *г* (0,04 *мол*) 1,7,7,8,8,14-гексахлортетрадекана и 22 *г* (0,14 *мол*) йодистого натрия в 50 *мл* ацетона нагревались в течение 14 *ч* (температура бани 65°). Получено 14,5 *г* вещества с т. пл. 83—83,5° (из спирта); выход 78% от теорет.

Найдено %: C 33,23; 33,38; H 4,36; 4,18; Hal. 62,17; 61,98
$C_{14}H_{24}Cl_5J$. Вычислено %: C 33,86; H 4,87; Hal. 61,26

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие нуклеофильных реагентов (KJ, $KOCOCH_3$, NaCN) на гексахлоралканы строения $[Cl(CH_2)_nCCl_2-]_2$, где $n=2$, 4, 6. Найдено, что гексахлоргексан инертен к действию нуклеофильных реагентов. Гексахлордекан и гексахлортетрадекан вступают в обменные реакции с нуклеофильными реагентами за счет хлора хлорметильных групп.
2. Получены следующие соединения.

$[J(CH_2)_4CCl_2-]_2$, $[J(CH_2)_6CCl_2-]_2$, $[CH_3CO_2(CH_2)_4CCl_2]_2$; $[HO(CH_2)_4CCl_2-]_2$, $[NC(CH_2)_4CCl_2-]_2$; $[NC(CH_2)_6CCl_2-]_2$; $[HO_2C(CH_2)_6CCl_2-]_2$, $Cl(CH_2)_4CCl_2-CCl_2(CH_2)_4OCOCH_3$; $Cl(CH_2)_6CCl_2-CCl_2(CH_2)_6J$.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
1.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, ДАН **96**, 87 (1954).
2. Р. Х. Фрейдлина и Н. А. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 466.
3. Англ. пат. 652768; C. A. **46**, 1577 (1952).
4. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Т. А. Кост, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 657.

Б. М. МИХАЙЛОВ и Т. В. КОСТРОМА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 16. ЭФИРЫ АРИЛАЛКИЛАМИНОБОРНЫХ КИСЛОТ

При взаимодействии эквимолекулярных количеств пятихлористого фосфора и эфиров арилборных кислот нами были получены не известные до того эфиры арилхлорборных кислот [1]. Этот тип борорганических соединений, содержащий подвижный галоид при атоме бора, еще очень мало изучен. Исследовано было только действие на них арилмагнийгалогенидов, в результате чего были получены новым путем эфиры диарилборных кислот [2].

В данной работе изучена реакция между эфирами арилхлорборных кислот и первичными и вторичными аминами жирного ряда. Эта реакция, протекающая по уравнению

$$ArB\begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown OC_4H_9\text{-}i \end{matrix} + HNR_2(H_2NR) = \underset{(I)}{ArR\begin{matrix} \diagup NR_2(NHR) \\ \diagdown OC_4H_9\text{-}i \end{matrix}} + NR_2H\cdot HCl(H_2NR\cdot HCl)$$

$Ar = C_6H_5$; $o\text{-}CH_3C_6H_4$; $\alpha\text{-}C_{10}H_7$; $R = CH_3$; C_2H_5,

приводит к получению нового типа борорганических соединений — эфиров арилалкиламиноборных и арилдиалкиламиноборных кислот. Реакция проводилась в эфирном растворе прибавлением амина к хлорэфиру при —30°. Таким путем были получены с выходами 52—68% изобутиловые эфиры фенилдиэтиламиноборной, фенилдиметиламиноборной, *о*-толилдиэтиламиноборной, α-нафтилдиэтиламиноборной и фенилэтиламиноборной кислот. Аминоэфиры типа (I) представляют собой бесцветные жидкости, чувствительные к кислороду и влаге воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Изобутиловый эфир фенилдиэтиламиноборной кислоты.** К раствору 8 *г* (0,407 *мол*) изобутилового эфира фенилхлорборной кислоты в 10 *мл* эфира было прибавлено при охлаждении до —30° и энергичном перемешивании 5,6 *г* (0,0814 *мол*) диэтиламина, разбавленного 10 *мл* эфира. По мере прибавления выделялся бесцветный осадок. После окончания прибавления диэтиламина реакционная смесь перемешивалась в течение часа при комнатной температуре. Затем осадок отфильтровывался и промывался эфиром. Получено 4,5 *г* солянокислого диэтиламина с т. пл. 224—226° (смешанная проба с солянокислым диэтиламином депрессии не дает). После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 5,52 *г* изобутилового эфира фенилдиэтиламиноборной кислоты (57% от теорет.) с т.кип. 92—94° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4822; d_4^{20} 0,8931; найдено *MR* 74,43; атомная рефракция бора 4,5

Найдено %: C 72,78; H 10,32; B 4,69
$C_{14}H_{24}BNO$. Вычислено %: C 72,11; H 10,37; B 4,64

2. **Изобутиловый эфир фенилдиметиламиноборной кислоты.** К 8 *г* (0,0407 *мол*) изобутилового эфира фенилхлорборной кислоты в 10 *мл* эфира прибавлялось при охлаждении (—30°) и перемешивании 3,6 *г* (0,0814 *мол*) диметиламина, разбавленного 10 *мл* эфира. Реакционная смесь перемешивалась затем в течение часа. Выделившаяся солянокислая соль диметиламина (3,2 *г*, т. пл. 171°) отфильтровывалась, от фильтрата отгонялся растворитель и остаток подвергался фракционированию. Получено 5 *г* изобутилового эфира фенилдиметиламиноборной кислоты (59,4% от теорет.) с т. кип. 68—70° (1 *мм*)

Найдено %: B 5,36; N 7,37
$C_{12}H_{20}BNO$. Вычислено %: B 5,27; N 6,82

3. **Изобутиловый эфир α-нафтилдиэтиламиноборной кислоты.** К раствору 24,6 *г* (0,1 *мол*) изобутилового эфира α-нафтилхлорборной кислоты в 40 *мл* эфира было прибавлено при перемешивании и охлаждении до —30° 14,6 *г* (0,2 *мол*) диэтиламина, разбавленного 20 *мл* эфира. Реакционная смесь перемешивалась после окончания прибавления амина в течение часа, и затем выделившийся бесцветный осадок отфильтровывался. Получено 10,7 *г* солянокислого диэтиламина с т. пл. 223—225°. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Было получено 16 *г* изобутилового эфира α-нафтилдиэтиламиноборной кислоты с т. кип. 127—128° (2 *мм*), что соответствует 57,2% теорет.; n_D^{20} 1,5378; d_4^{20} 0,9502

Найдено %: B 3,82; C 76,23; H 9,26
$C_{18}H_{26}BNO$. Вычислено %: B 3,82; C 76,33; H 9,25

4. **Изобутиловый эфир *о*-толилдиэтиламиноборной кислоты.** К раствору 8 *г* (0,038 *мол*) изобутилового эфира *о*-толилхлорборной кислоты в 10 *мл* эфира было прибавлено при охлаждении до —30° 5,6 *г* (0,076 *мол*) диэтиламина в 10 *мл* эфира. Реакционная смесь перемешивалась в течение часа, затем отфильтровывалась хлористоводородная соль диэтиламина (4,13 *г*, т. пл. 223—226°). Растворитель отгонялся, и остаток подвергался фракционированной перегонке. Было получено 4,9 *г* изобутилового эфира *о*-толилдиэтиламиноборной кислоты с т. кип. 122,5—123° (8 *мм*); выход 57% от теорет.; n_D^{20} 1,4808; d_4^{20} 0,8877; найдено *MR* 79,2; атомная рефракция бора 4,65

Найдено %: C 73,09; H 10,66; B 4,47
$C_{15}H_{26}BNO$. Вычислено %: C 72,93; H 10,53; B 4,38

5. **Изобутиловый эфир фенилэтиламиноборной кислоты.** К 8 *г* (0,0407 *мол*) изобутилового эфира фенилхлорборной кислоты в 10 *мл* эфира был прибавлен при охлаждении до —30° эфирный раствор 3,6 *г* (0,0814 *мол*) этиламина. После перемешивания в течение часа выделившийся бесцветный осадок был отфильтрован. Получено 3,29 *г* солянокислого этиламина; т. пл. 107—110°. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Было получено 5,64 *г* изобутилового эфира фенилэтиламиноборной

кислоты с т. кип. 86—87° (2 *мм*), что составляет 68% от теорет.; n_D^{20} 1,4831; d_4^{20} 0,9057; найдено *MR* 64,74; атомная рефракция бора 4,38

Найдено %: С 70,54; Н 9,72; В 5,23
$C_{12}H_{20}BNO$. Вычислено %: С 70,26; Н 9,82; В 5,27

Все операции проводились в атмосфере сухого азота, так как полученные амины чувствительны к влаге и кислороду воздуха.

ВЫВОДЫ

При действии жирных первичных или вторичных аминов на эфиры арилхлорборных кислот образуются эфиры арилалкиламиноборных кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.II 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и Т. В. Кострома, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 376.
2. Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома и Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 589.

И. А. РОМАДАН, Н. И. ШУЙКИН и Ю. П. ЕГОРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ α- И β-н.БУТИЛНАФТАЛИНОВ МЕТОДОМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

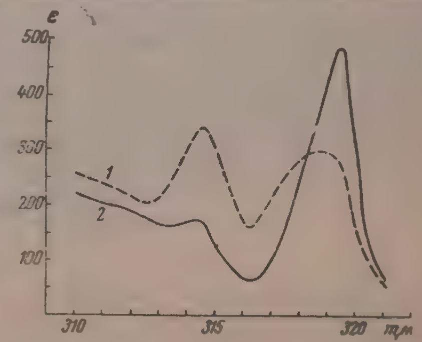
В последние годы опубликован ряд работ, относящихся к исследованию α- и β-алкилнафталинов, полученных различными синтетическими методами [1—5]. В обзорной статье Андерсона и Смита [5] приведены данные, характеризующие α- и β-алкилнафталины с нормальными радикалами от метилового до гексадецилового включительно. В ряде статей [3, 4, 6] даны исследования углеводородов методами спектроскопии, в частности ультрафиолетовой спектроскопии. Спектроскопические данные, позволяющие судить о положении радикалов, весьма важны для определения чистоты получаемых веществ. Как известно, α- и β-алкилнафталины являются близкокипящими веществами и обычными методами разделяются весьма трудно.

Таблица

Средние величины коэффициента экстинкции алкилнафталинов в *л/мол.см*

max (mμ)	α-Нафталины	β-Нафталины
314,6	435	215
319,2	130	535

Для решения нашей задачи, связанной с определением чистоты синтезированных продуктов, мы воспользовались методом ультрафиолетовой спектроскопии, основываясь на том замечательном факте, что по литературным данным [6—8] все α-алкилнафталины имеют интенсивую полосу поглощения в области 314,6 mμ, а β-алкилнафталины—в области 319,2 mμ. Интенсивность этих полос существенно не зависит от алкильного радикала; их сопоставление в α- и β-алкилнафталинах от C_3 до C_{16} (также у CH_3- и C_2H_5-замещенных) позволяет получить средние величины молярного коэффициента экстинкции (ε), приводимые в таблице. Отклонения от этих величин для индивидуальных веществ на выше 7—10%. Эти средние коэффициенты позволяют по



Фиг. 1. Ультрафиолетовые спектры смеси н.бутилнафталинов в растворе изооктана: *1* — после перегонки на колонке; *2* — после вымораживания

опытным данным вычислить содержание α- и β-форм в наших соединениях, а следовательно, и проверить их чистоту.

По методике, указанной ниже, была получена смесь α- и β-бутилнафталинов и дибутилнафталинов, из которых мы пытались выделить индивидуальные вещества при помощи ректификационной колонки эффективностью 48—50 теоретических тарелок. Были выделены, как нам казалось, чистые α- и β-бутилнафталины, так как их показатели преломления и удельные веса соответствовали тем же константам, приведенным для синтетических α- и β-бутилнафталинов [5]. Однако при проверке методом ультрафиолетовой спектроскопии вещества оказались смесями α- и β-форм, так как оба характерных максимума имели приблизительно равную интенсивность (кривая *1* на фигуре). Таким образом, перегонка на колонке не дала желаемых результатов.

Более полное разделение нам удалось осуществить только методом вымораживания. После разделения веществ этим методом были снова получены УФ-спектры фракций. Эти результаты указаны на фигуре, где приводятся УФ-спектры фракции н. бутилнафталинов после перегонки на вакуумной колонке *1* и после вымораживания *2*. По оси ординат дан, как обычно, молярный коэффициент экстинкции. Можно видеть, что интенсивность полосы 319,2 m μ возросла до 480 единиц, т. е. до 90% чистоты β-формы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые в этой работе бутилнафталины получены прямым алкилированием нафталина молекулярным соединением н.бутилового спирта с трифторидом бора, отвечающим формуле 2 $ROH \cdot BF_3$. Молекулярное соединение готовилось насыщением высушенного и перегнанного бутилового спирта сухим BF_3 в специальном аппарате [9] при ледяном охлаждении. Реакция алкилирования проводилась в трехгорлой колбе с обратным холодильником и механической мешалкой. В колбу загружался нафталин и нагревался на масляной бане до 162—165°. При этой температуре молекулярное соединение по каплям вводилось в нафталин при помощи капельной воронки, конец которой опущен до дна колбы. После введения молекулярного соединения реакционная масса нагревалась при той же температуре и энергичном перемешивании еще 3—4 *ч*. Общая продолжительность реакции для нормальных спиртов 4—6 *ч*. Затем верхний слой отделялся и обрабатывался перегретым водяным паром для удаления остатков нафталина. Маслообразный продукт отделялся, высушивался и перегонялся над металлическим натрием, а затем еще раз в вакуумной колонке. Выделены следующие вещества: α-н. бутилнафталин, т. кип. 289° (760 *мм*); 84,4° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5809; d_4^{20} 0,9772; т. заст.—27°; найдено *MR* 186; вычислено для $C_{14}H_{16}$ *MR* 184; β-н.бутилнафталин, т. кип. 292° (760 *мм*); 87,7 (5 *мм*); n_D 1,5778; d_4^{20} 0,9643; т. заст.—7°; найдено *MR* 183; вычислено для $C_{14}H_{16}$ *MR* 184; дибутилнафталин, т. кип. 321° (760 *мм*); 108,4 (5 *мм*); n_D^{20} 1,5557, d_4^{20} 0, 9412; найдено *MR* 236; вычислено для $C_{18}H_{24}$ *MR* 240.

При вымораживании смеси алкилнафталинов мы растворяли их в эфире (1 *г* вещества в 0,7 *г* эфира), а затем цилиндр с раствором помещали в охлаждающую смесь из ацетона и твердой углекислоты. Вследствие того, что α-бутилнафталин плавится при —22°, а β-бутилнафталин—при —5°, последний раньше кристаллизовался из раствора, а α-бутилнафталин оставался в эфире.

Ультрафиолетовые спектры (фиг. 1) получены в идентичных условиях в растворе 2, 2, 4-триметилпентана фотографическим методом на спектрографе ИСП-22. В качестве источника сплошного спектра служила водородная лампа конструкции Остроумова.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность определения содержания α- и β-форм по средним коэффициентам экстинкции в ультрафиолетовых спектрах поглощения.

2. Указана важность сочетания химических и физических методов исследования при выделении индивидуальных алкилнафталинов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

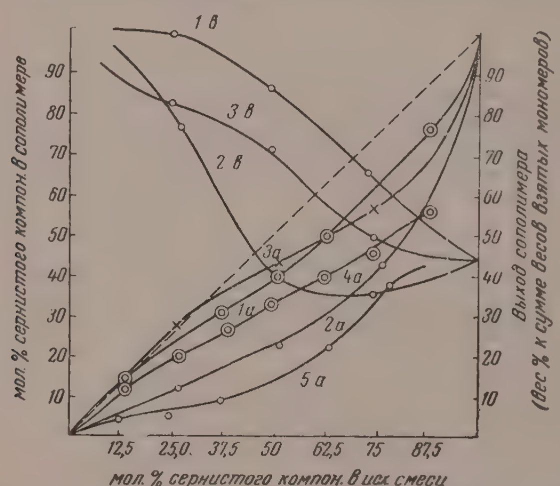
1. B. Bannister, B. B. Elsner, J. Chem. Soc. 1951, 1055.
2. B. Bannister, B. B. Elsner, J. Chem. Soc. 1951, 1061.
3. A. S. Bailey, G. B. Pickering, J. C. Smith, J. Inst. Petr. 35,103 (1949).
4. S. H. Morrell, G. B. Pickering, J. C. Smith, J. Inst. Petr. 34,677 (1948).
5. D. G. Anderson, J. C. Smith, J. Inst. Petr. 38, 415 (1952).
6. Л. Мархлевский и А. Мороз, Bull. 35, 473 (1924).
7. K. C. Bryant, G. T. Kennedy и др., J. Inst. Petr. 35, 508 (1949).
8. A. S. Bailey, K. C. Bryant и др., J. Inst. Petr. 33, 503 (1947).
9. А. И. Ромадан и Т. И. Рендель, ЖОХ 26, 202 (1956).

В. М. КАРАВЕАВА, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 15. СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНАЯ СОВМЕСТНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТИОВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С НЕКОТОРЫМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Круг исследований, освещающих вопрос совместной полимеризации алкил- и арилсульфидов, ограничен небольшим числом работ [1—4], на основании которых можно констатировать наличие у тиовиниловых эфиров большей склонности к свободно-радикальной совместной полимеризации, чем у простых виниловых эфиров. Целью настоящей работы явилось систематическое изучение совместной полимеризации винилэтил-, винилбутил-, винил-β-бутоксиэтил-, винилфенилсульфидов с такими стандартными мономерами, как стирол, метилметакрилат, метилакрилат. Число обследованных пар —9. Применялся инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты,



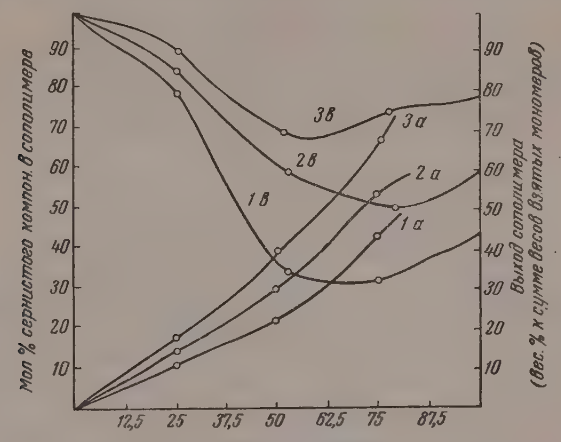
Фиг. 1. Выходы и состав сополимеров винилэтилсульфида с метилакрилатом (ма), метилметакрилатом (мма), стиролом (ст) (60°, 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты): *а* — кривые состава; *б* — кривые выхода; кривые *1—3* соответствуют полимеризации, проведенной в течение 100 *ч*: *1* — с мма; *2* — со ст; *3* — с ма; кривые *4* — с мма; *5* — со ст; получены для степени превращения 15—20%

отличающийся значительно большей активностью, чем перекись бензоила [1]. Для всех изученных систем выходы сополимеров увеличиваются с повышением содержания несернистого компонента в исходной смеси и лежат в пределах от 35 до 99% (фиг. 1, кривые *1в*, *2в*, *3в*). Ранее было показано, что простые виниловые эфиры со стиролом в условиях свободно-радикального инициирования в сополимеризацию не вступают [5], в отличие от них винилсульфиды дают в данном случае сополимеры с выходом до 88%.

Состав сополимеров винилэтилсульфида, как функция соотношения мономеров в питательной смеси, представлен на фиг. 1 (кривые *1—5*). Для других винилсульфидов получены аналогичные данные. В отличие от простых виниловых эфиров, которые не могут быть вовлечены в совместную полимеризацию в количестве, большем чем 50 мол.%, что связано с неактивностью радикала винилового эфира по отношению к собственному мономеру, тиовиниловые эфиры могут давать сополимеры со значительным содержанием сернистых звеньев. Кривые фиг. 1 позволяют провести сравнительную оценку вовлечения тиовиниловых эфиров в сополимеризацию радикалами метилметакрилата, метилакрилата и стирола. Реакционная способность этих радикалов по отношению к сернистому мономеру убывает в ряду: метилакрилат > метилметакрилат > > стирол, что вполне соответствует литературным данным, полученным для других мономеров [6]. Сравнение с кривыми, проведенными на основании опытов со степенью превращения 15—20% (кривые *4*, *5*, фиг. 1), дает возможность убедиться в том, что характер этой закономерности остается одинаковым независимо от того, насколько глубоко прошла сополимеризация. Строение радикала R в тиовиниловом эфире $CH_2=CHSR$ не оказывает существенного влияния на зависимость состава сополимера от

состава исходной смеси в случае сополимеризации различных тиовиниловых эфиров с одним и тем же мономером (фиг. 2); хотя винилфенилсульфид, по-видимому, несколько более активен, чем алкилвинилсульфиды.

В большинстве своем получающиеся сополимеры—твердые, стекловидные, некоторые хрупкие; с возрастанием содержания сернистого компонента твердость сополимера уменьшается. Термоплавкости сополимеров закономерно падают в зависи-



Фиг. 2. Состав и выход сополимеров стирола с различными тиовиниловыми эфирами (100 *ч*, 60°, 0,2% динитрила азоизомасляной кислоты); *а* — кривые состава; *в* — кривые выхода: *1* — с винилэтилсульфидом; *2* — с винилбутилсульфидом; *3* — с винилфенилсульфидом

мости от взятого винилсульфида в ряду: винилфенилсульфид > винилэтилсульфид > > винилбутилсульфид > винил-β-бутоксиэтилсульфид; а в зависимости от взятого несернистого мономера падают в ряду: метилметакрилат > стирол. Многие сополимеры электризуются при измельчении; некоторые дают устойчивые на воздухе и в воде пленки. Растворяются все сополимеры в бензоле, осаждаются спиртами. Сополимеры запахом не обладают.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Совместная полимеризация тиовиниловых эфиров проводилась в массе в запаянных ампулах, помещенных в термостат (60±0,1°). Исходные вещества перегонялись непосредственно перед опытом в токе азота; дозировка мономеров из микробюреток проводилась особенно тщательно. Первым на инициатор (взятый в количестве 0,2% от веса суммы мономеров, равной 5 *г*) вносился менее активный—сернистый компонент. Ампулы охлаждались сухим льдом до запайки. В сериях для каждой пары мономеров было проведено по 7 (или 8) опытов, включающих различные молярные соотношения обоих компонентов в исходной смеси. По истечении 100 *ч* содержимое ампул растворялось в минимальном количестве бензола и осаждалось метанолом; все сополимеры переосаждались дважды и высушивались при 60° в вакууме (2 *мм*) до постоянного веса. Состав сополимеров во всех опытах вычислялся на основании элементарного анализа на серу, так как содержание серы является более точным критерием состава и обычно менее чувствительно к включению посторонних элементов (как фрагментов инициатора). Температура остеклования и плавления определялась в блоке для плавления в запаянном капилляре; отмечался интервал температур от начала стеклования до достижения полной текучести сополимера.

ВЫВОДЫ

Изучены некоторые закономерности совместной полимеризации ряда тиовиниловых эфиров с различными мономерами; выделены соответствующие сополимеры и изучены их свойства.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1230.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Н. И. Уварова, Сообщение о научных трудах членов ВХО им. Менделеева, 1955, в. 3, стр. 31.
3. C. Price, J. Lompfelr, J. Am. Chem. Soc. 72, 14 (1950).
4. C. Price, H. Morita, J. Am. Chem. Soc. 75, 4747 (1953).
5. В. А. Гладышевская, Канд. диссертация, ИОХ, М., 1954; F. M. Lewis C. Walling, W. Cummings, E. R. Brigs, W. J. Wenisch, J. Am. Chem. Soc. 70, 1527 (1948).
6. А. Д. Абкин, Докторская диссертация, Ин-т им. Карпова, М., 1951; Т. Алфрей, Дж. Борер, Сополимеризация, ИЛМ., 1953.

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Н. В. КЛИМЕНТОВА

ТРИБУТИЛБОР — КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время известно большое число веществ, воздействие которых на ненасыщенные соединения приводит к полимеризации последних. К числу таких соединений относятся вещества, распадающиеся с образованием свободных радикалов, кислоты, апротонные кислоты и металлорганические соединения. Из металлорганических соединений в настоящее время широкое распространение получил триэтилалюминий, предложенный Циглером в качестве катализатора полимеризации этилена и других олефинов [1]. Однако триэтилалюминий как таковой и в смеси с четыреххлористым титаном, являющимся активатором, не вызывает полимеризации таких ненасыщенных соединений, как стирол (в отсутствие активатора), акрилонитрил, тетрафторэтилен, триф орхлорэтилен и метилметакрилат, как это было установлено нами. Полагая, что триэтилалюминий и другие алюминийорганические соединения не являются единствен ми элементоорганическими соединениями, обладающими каталитической активностью, среди соединений, построенных по типу MR, где R—углеводородный радикал, мы попытались найти среди элементоорганических соединений вещества, которые также являлись бы катализаторами полимеризации. В наших поисках мы исходили из предположения, что схожими свойствами могут обладать соединения элементов, наружные электронные оболочки которых имеют одинаковые структуры. Элементом, имеющим такую же внешнюю электронную оболочку, как и алюминий, является бор, и мы попытались применить соединения бора в качестве катализатора полимеризации ненасыщенных соединений. Мы остановились на трибутилборе как на веществе, достаточно легко синтезируемом и сравнительно безопасным в обращении. Трибутилбор был получен взаимодействием бромистого н. бутилмагния с эфиратом фтористого бора.

Мы применили трибутилбор в качестве катализатора полимеризации таких мономеров, как стирол, метилметакрилат и акрилонитрил. Оказалось, что трибутилбор является весьма активным катализатором полимеризации метилметакрилата и стирола и мало активным катализатором полимеризации акрилонитрила. Внесение 2 мол.% трибутилбора в метилметакрилат приводит к быстрой полимеразации метилметакрилата, сопровождающейся повышением температуры и образованием твердого прозрачного блока через 1—1,5 *ч* после внесения трибутилбора в мономер. Проведение полимеризации метилметакрилата в присутствии трибутилбора в толуоле при 60° и при концентрации катализатора, равной 2 мол.% от мономера, показало, что через 3 *ч* выход полиметилметакрилата составляет ~60%, в то время как при тех же самых условиях, но в отсутствие катализатора, образовалось всего ~3% полиметилметакрилата. Полимеризация стирола в присутствии 2 мол.% трибутилбора при 60° показала, что в этих условиях через 2 *ч* образуется ~20% полистирола, в то время как в отсутствие катализатора за тот же промежуток времени образовались только следы полистирола. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах; в случае стирола— без удаления воздуха из газовой фазы, в случае метилметакрилата — с вытеснением воздуха из газовой фазы азотом, свободным от кислорода. Полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора в толуоле требует применения активатора— эфирата фтористого бора, как это было указано ранее нами и Федоровой [2].

Таким образом установлено, что трибутилбор является весьма эффективным катализатором полимеризации ненасыщенных соединений, таких как стирол и метилметакрилат. Несомненно, что схожим каталитическим действием будут обладать и другие алкильные производные бора; в то же время указанными мономерами не исчерпываются ненасыщенные соединения, способные полимеризоваться при действии трибутилбора и других алкильных производных бора.

ВЫВОДЫ

Найдено, что трибутилбор является катализатором полимеризации стирола и метилметакрилата.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 23.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев и Б. А. Кренцель, Усп. хим. 25, 921 (1956).
2. Г. С. Колесников и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 236.

Л. Л. СЕРГЕЕВА, А. А. ЧУКСАНОВА и Н. Н. ШОРЫГИНА

О ДЕЙСТВИИ РАЗБАВЛЕННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА ГИДРОЛИЗНЫЙ ЛИГНИН

Согласно литературным данным, лигнин начинает реагировать с разбавленной HNO_3 при темпертуре 60—100° [1—4]. Нами наблюдалось, что лигнин вступает в реакцию с разбавленной HNO_3 и при более низкой температуре (42—44°). Интересно было исследовать взаимодействие гидролизного лигнина с разбавленной HNO_3 (3—10%-ной) при температуре 42—50° и свойства полученного при этом нитропродукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования был взят технический гидролизный лигнин Архангельского гидролизного завода, характеристика средней пробы которого приведена в табл. 1. Измельченный лигнин экстрагировался сначала горячей водой, а затем дихлорэтаном при двукратном четырехчасовом кипячении с обратным холодильником и сушился на воздухе. Состав очищенного гидролизного лигнина: С 61,77%; Н 5,39%; OCH_3 9,71%; СООН 1,49%.

Опыты проводились по следующей методике: в трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой вносились 5,0 *г* лигнина и 20-кратное количество 3-5-8- или 10%-ной HNO_3. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане при медленном перемешивании реакционной массы. Началом реакции считалось достижение реакционной массой в одних случаях температуры 42—44°, а в других— 48—50°. Продолжительность реакции варьировалась от 0,5 до 24 *ч*. Во всех опытах наблюдалось выделение окислов азота. Полученные образцы после отсасывания промывались водой до нейтральной реакции промывных вод на конго и сушились сначала на воздухе, а затем над P_2O_5 до постоянного веса. Нитролигнины, имеющие вид темно-коричневых порошков, анализировались на содержание азота, метоксильных групп и карбоксильных групп по методу Пурвеса [5].

Таблица 1

Содержание в %			
сахаров в пересчете на глюкозу	лигнина	смолистых веществ	кислоты в пересчете на H_2SO_4
1,53	85,12	7,8	1,46

Из результатов опытов (табл. 2) видно, что при действии на лигнин разбавленной HNO_3 при температуре 42—44° и 48—50° одновременно идут процессы нитрования и окисления лигнина. Так, при использовании 3%-ной HNO_3 при 48—50° имеет место значительное накопление карбоксильных групп, достигающее 7,96%. В опыте с 10%-ной HNO_3 и температуре 42—44° их количество составляло ~10%. Как видно из табл. 2, продолжительность действия разбавленной HNO_3 в данных условиях мало влияет на содержание азота в нитролигнине (изучалось время от 0,5 до 24 *ч*); не влияет на содержание азота и температурный режим (42—100°). Как ранее было показано [3], при действии на лигнин 3%-ной HNO_3 при температуре кипения содержание азота в нитролигнине не превышало 3%. Следует отметить значительное снижение количества метоксильных групп при обработке лигнина разбавленной HNO_3 при ~50°.

Из нитролигнинов, полученных при действии разбавленной HNO_3 при температуре кипения, нами был выделен в качестве примеси к нитролигнину 3,5-динитрогваякол (до 0,8%) [3], который был получен недавно также Густафссоном и Андерсеном при обработке древесной муки HNO_3 в эфире [6]. Для выяснения вопроса о возможности образования 3,5-динитрогваякола в условиях проведения реакции при 42—44° были поставлены специальные опыты. 100 *г* лигнина обрабатывались 8%-ной HNO_3 при указанной температуре в течение 2 и 24 *ч*.

3,5-Динитрогваякол выделялся по следующей методике: образцы нитролигнина многократно экстрагировались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась Na_2SO_4, растворитель

Таблица 2

№ опыта	Нитрующий * агент	Температура реакции в °C	Время реакции в часах	Выход нитролигнина в % от исходного	Содержание в %		
					азота	COOH-групп	OCH_3-групп
1	8%-ная HNO_3	42—44	0,5	99,89	2,62	5,78	4,98
2	То же	То же	1	99,92	2,28	6,22	
3	»	»	2	100,00	3,26	8,60	4,06
4	»	»	6	95,20	3,09	8,09	
5	»	»	12	89,06	2,93	7,70	
6	»	»	24	79,50	3,06	7,30	3,42
7	5%-ная HNO_3	»	3	97,51	2,62	7,01	4,43
8	То же	»	6	96,13	3,09	7,55	
9	»	»	12	91,54	3,29	7,20	
10	»	»	24	89,13	3,19	6,71	3,89
11	3%-ная HNO_3	48—50	3	98,66	2,64	6,14	5,00
12	То же	48—50	6	93,20	2,76	7,96	4,41
13	10%-ная HNO_3	42—44	6	92,17	3,56	9,92	3,36
14	То же	48—50	6	77,12	3,27	7,45	3,27

* Модуль 1 : 20.

ритель отгонялся до объема $\sim$ 50 *мл* и хроматографировался на Al_2O_3. Колонка вымывалась эфиром, а затем Al_2O_3 промывался горячей водой, подкисленной HCl до кислой реакции на конго. Водный раствор экстрагировался эфиром. Полученное после удаления эфира кристаллическое вещество имело т. пл. 117—120°. После двукратной перекристаллизации 3,5-динитрогваякол был идентифицирован по точке плавления смешанной пробы с синтезированным 3,5-динитрогваяколом [7] и по элементарному анализу. Одновременно фильтрат и промывные воды анализировались на содержание щавелевой кислоты.

Как показали опыты, количество 3,5-динитрогваякола находится в зависимости от времени действия HNO_3 на лигнин. Так, в нитролигнине, полученном при действии HNO_3 в течение 2 *ч* и содержащем 3,30% азота и 8,49% карбоксильных групп, было найдено в качестве примеси к нитролигнину до 0,29% 3,5-динитрогваякола. В нитролигнине же, полученном при продолжительности реакции 24 *ч* и содержащем 3,50% азота и 7,89% карбоксильных групп, содержание 3,5-динитрогваякола возрастало до 0,62%. С увеличением продолжительности действия HNO_3 на лигнин при данных условиях возрастало и количество образующейся щавелевой кислоты. После двухчасового нитрования лигнина в маточнике и промывных водах было найдено до 2,4% щавелевой кислоты, а при 24-часовом действии HNO_3 на лигнин ее количество возрастало до 7,1%.

ВЫВОДЫ

1. Изучалось действие разбавленных растворов азотной кислоты на гидролизный лигнин в интервале температур 42—50°. Установлено, что гидролизный лигнин реагирует с разбавленной HNO_3 уже при 42°.

2. При действии на гидролизный лигнин разбавленной HNO_3 содержание карбоксильных групп возрастает до $\sim$10%, а количество метоксильных групп снижается. Содержание азота не превышает 3,56%.

3. Из реакционной смеси кроме нитролигнина выделены 3,5-динитрогваякол и щавелевая кислота.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Солечник, Лесохим. пром. 10, 21 (1936).
2. V. Hachihama, M. Onishi, J. Soc. Chem. Ind. 38, 690 (1935); 39, 392 (1936).
3. А. А. Чуксанова, Л. Л. Сергеева и Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 250.
4. В. Никитин и А. Соснин, Труды Ленинградской лесохим. академии вып. 75, 67 (1956).
5. B. Meesook, C. Purves, Pap. Tr. 1, 123, 223 (1946).
6. C. Gustafsson, L. Andersen, Paperi ja Puu, 37, № 1, 1 (1955).
7. A. Klemenc, Monatsh. 35, 92 (1914).

З. И. КУЗНЕЦОВА, Е. Д. КАВЕРЗНЕВА и В. И. ИВАНОВ

ВЛИЯНИЕ КЕТОННОЙ ГРУППЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГЛЮКОЗИДНОЙ СВЯЗИ

Хорошо известно, что образование новых функциональных групп при окислении целлюлоз приводит к изменению свойств глюкозидной связи. Из трех видов функциональных групп, образующихся при окислении целлюлозы, а именно СНО, СО и СООН, наименее изучено влияние кетонных групп на глюкозидную связь. Непосредственное исследование влияния этих групп в окисленных целлюлозах затруднительно из-за отсутствия специфических методов введения СО-групп в молекулу целлюлозы. Поэтому для решения указанного вопроса большое значение приобретают опыты с использованием модельных соединений.

Из литературных данных известно, что в таких полиоксисоединениях, как глюкозиды, кетонная группа, как в α-, так и в β-положении к глюкозидной связи, снижает ее устойчивость в щелочной среде [1—3]. О влиянии кетонной группы на распад глюкозидной связи в кислой среде имеются лишь случайные указания [4, 5]. В работе Каверзневой [6] на примере целлюлоз, окисленных NO_2, было показано, что одной из причин неустойчивости их к щелочам и кислотам является наличие в них кетонных групп. Нами [7, 8] при изучении целлюлоз, окисленных перекисью водорода, также были получены факты, которые служат указанием на то, что в целлюлозах, окисленных H_2O_2, ослабление глюкозидной связи в щелочной среде связано с присутствием в них кетонных групп. Подобные указания об ослаблении глюкозидной связи СО-группой в щелочной среде в окисленных целлюлозах сделаны и другими авторами [9].

Целью настоящей работы было выяснить влияние кетонной группы на устойчивость глюкозидной связи в кислой, а также в щелочной средах на модельных соединениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модели для окисленной целлюлозы нами был выбран моноацетилдиоксиацетонтетраацетил-β-глюкозид (I)

$$\underset{\displaystyle OCOCH_3}{CH_2} - CO - CH_2 - O - \underbrace{CH - (CHOCOCH_3)_3 - CH}_{O} - CH_2OCOCH_3,$$

содержащий кетонную группу в α-положении к глюкозидной связи. В качестве моделей неокисленной целлюлозы применялись глицеринтетраацетил-β-глюкозид (II)

$$\underset{\displaystyle OH}{CH_2} - \underset{\displaystyle OH}{CH} - CH_2 - O - \underbrace{CH - (CHOCOCH_3)_3 - CH}_{O} - CH_2OCOCH_3$$

и β-метилглюкозид (III) $CH_3-O-\underbrace{CH-(CHOH)_3-CH}_{O}-CH_2OH$

Для того чтобы показать влияние кетонной группы на глюкозидную связь в указанных соединениях, был изучен их гидролиз в кислой и щелочной средах. Так как эти глюкозиды принципиально отличаются друг от друга только строением аглюкона, то степень гидролиза, определенная для них в одинаковых условиях, должна отражать различие в их химическом строении.

Степень гидролиза глюкозидов определялась нами по количеству альдегидных групп, образующихся при гидролитическом расщеплении. Последние определялись конденсацией их с $NH_2OH \cdot HCl$ в условиях, установленных нами. В кислой среде гидролиз глюкозидов был проведен разбавленной (0,1 *N*) соляной кислотой при 72

Таблица 1

Гидролиз глюкозидов 0,1 *N* раствором HCl при 72 и 92°

Наименование глюкозидов	Степень гидролиза после обработки 0,1 *N* HCl в %					
	72°			92°		
	часы					
	2	6	8	0,5	1	2
Глюкозид (I)	2,60	18,40	47,80	7,00	22,10	37,30
Глюкозид (II)	2,90	8,80	10,70	4,90	9,20	21,60
Глюкозид (III)	0	8,10	12,80	3,90	7,10	19,20

и 92°. Полученные при этом данные показали, что глюкозид (I), имеющий СО-группу в α-положении к глюкозидной связи, гидролизуется с большей скоростью, чем глюкозиды (II) и (III) (табл. 1). При аналогии в строении этих глюкозидов причиной различной гидролизуемости должна быть кетонная группа в глюкозиде (I).

Исследование влияния СО-группы на глюкозидную связь в щелочной среде связано с большими методическими трудностями, чем, вероятно, и следует объяснить полное отсутствие количественных данных по этому вопросу. При взаимодействии глюкозидов (I)—(III) с раствором Фелинга нами было установлено, что глюкозид (I) уже при комнатной температуре очень быстро (через 20—30 *сек*) восстанавливал этот раствор, тогда как два других глюкозида не восстанавливали его даже при нагревании. Была также сделана попытка получить более точную количественную характеристику степени гидролиза глюкозидов путем действия разбавленной щелочью (0,1 *N* NaOH) при 0°. В этих условиях при малом сроке взаимодействия со щелочью (10 *мин*) оказалось возможным тем же методом с $NH_2OH \cdot HCl$ количественно определить альдегидные группы. При обработке тетраацетилглюкозы в течение 2,5 и 10 *мин* найдено 8,20; 8,34 и 7,99% карбонильных групп при рассчитанном 8,34%. Для моноацетилдиоксиацетона найдено соответственно 20,54;20,54 и 20,88% при теории 21,21%. При той же обработке глюкозид (I) уже за 5 *мин* при 0° распадается на 60%, за 15—20 *мин* он практически гидролизуется полностью, что видно из данных табл. 2.

Таблица 2

Гидролиз глюкозидов 0,1 *N* раствором NaOH при 0°

Наименование глюкозидов	Степень гидролиза после обработки 0,1 *N* NaOH в %, минуты: 2	5	10
Глюкозид (I)	35,90	60,10	82,80
Глюкозид (II)	Не гидролизовался		—
Глюкозид (III)	»	»	—

ВЫВОДЫ

1. С целью выяснения влияния СО-группы на устойчивость глюкозидной связи в окисленных целлюлозах был изучен ход гидролиза этой связи на модельных соединениях в кислой и щелочной средах.

2. На примере рассмотренных модельных соединений: моноацетилдиоксиацетонтетраацетил-β-глюкозида, глицеринтетраацетил-β-глюкозида и β-метилглюкозида установлено, что кетонная группа несколько ослабляет устойчивость глюкозидной связи в кислой среде.

3. На примере этих же глюкозидов подтверждено, что в щелочной среде кетонная группа резко снижает устойчивость глюкозидной связи.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Evans, J. Am. Chem. Soc. 52, 294 (1930).
2. S. Isbell, J. Res. N. B. S. 26, 35 (1941).
3. C. Ballou, K. Link, J. Am. Chem. Soc. 72, 3147 (1950).
4. J. Fischer, L. Hawkins, H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc. 63, 3030 (1941).
5. L. Heidt, K. Purves, J. Am. Chem. Soc. 66, 1385 (1944).
6. Е. Д. Каверзнева и С. А. Кисть, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 604.
7. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева и З. И. Кузнецова, ДАН 2, 301 (1952)
8. В. И. Иванов, Е. Д. Каверзнева и З. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 374.
9. A. Meller, Tappi 34, 171 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 5

ХРОНИКА

ДВАДЦАТИПЯТИЛЕТИЕ ЖУРНАЛА «УСПЕХИ ХИМИИ»

Советская химия отмечает в эти дни знаменательную дату — двадцатипятилетие существования и плодотворной деятельности журнала «Успехи химии». В течение всех лет своего существования этот журнал играл весьма важную роль в развитии химической культуры в нашей стране в качестве одного из важнейших звеньев в системе научной информации о крупнейших и самых значительных достижениях современной химии.

В настоящее время журнал возглавляется коллективом ученых, в состав которого входят: В. В. Коршак (главный редактор), Б. М. Беркенгейм (заместитель главного редактора), С. И. Вольфкович, М. М. Дубинин, Б. А. Казанский, В. В. Михайлов (ответственный секретарь), Б. В. Некрасов и В. К. Семенченко. Следует особо подчеркнуть, что один из членов этого коллектива — проф. Б. М. Беркенгейм был одним из организаторов журнала и в течение всех двадцати пяти лет его существования— одним из его руководителей.

С 1932 по 1956 г. вышло свыше 250 выпусков журнала, содержащих более 1200 статей, принадлежащих перу более 1000 авторов. В самом начале своего существования (в первом выпуске за 1932 г.) редакция следующими словами охарактеризовала программу нового журнала: «...Журнал посвящен успехам химии как в развитии ее теории, так и в применении ее в технике и социалистическом строительстве...». Анализ содержания журнала за все 25 лет убедительно свидетельствует о том, что журнал весьма успешно справляется с поставленными перед ним задачами. Обзорные статьи, публикуемые в журнале, как правило, посвящены актуальным проблемам, определяющим в той или иной степени ход развития химии в данный момент. Вдумчивый, внимательный и вместе с тем целеустремленный выбор материала со стороны Редакции, несомненно, в значительной степени способствовал успеху журнала.

Наибольшее число статей, напечатанных в журнале, посвящено достижениям в важнейших областях химии органических соединений (более 300 статей). В некоторых из этих работ вместе с материалом собственно органической химии более или менее широко затрагиваются и вопросы из области биологической химии. Кроме того, специально успехам биологической химии посвящено около 70 статей. Различные отрасли физической химии и химической физики нашли отражение свыше чем в 300 обзорах, из которых около 40 относятся к области химии поверхностных и адсорбционных явлений. Около 40 статей написано на темы коллоидной химии; современные результаты изучения высокомолекулярных соединений отражены в статьях, число которых составляет более 35. Около 90 статей посвящены успехам в области радиохимии и ядерным превращениям. Значительное внимание уделено также проблемам химической кинетики и механизмов химических процессов; число статей о химических элементах и их изотопах достигает 50; примерно таким же числом выражается количество статей, отражающих успехи в различных отраслях прикладной химии, а также статей, посвященных вопросам химического и физико-химического анализа. Около 20 статей посвящено обсуждению геохимических проблем; приблизительно столько же — вопросам медицинской и фармацевтической химии.

За все годы существования журнала на его страницах систематически печатались статьи и очерки, посвященные истории отечественной и мировой химии и химической технологии, а также жизни и деятельности выдающихся деятелей химической науки. Этим вопросам было посвящено свыше 250 статей! Значительное число выпусков журнала включало статьи и очерки, имеющие целью оказание помощи преподавателям химии в высших школах, статьи, характеризующие работу научно-исследовательских институтов и лабораторий и т. д.

Всегда с интересом читались и приносили большую пользу печатавшиеся в журнале библиографические и критико-библиографические обзоры текущей научной литературы по химии.

Читатели с благодарностью встретили появление в последние годы раздела «Новые работы по химии за рубежом»—своеобразной научной хроники о важнейших достижениях в области химии, и раздела «Обзорные статьи в зарубежных журналах»,

который вкратце может быть охарактеризован как «обзор обзоров». Впрочем, даже в этой краткой заметке, отнюдь не ставящей себе целью дать критический разбор журнала «Успехи химии» за 25 лет, хочется пожелать Редакции сделать эти последние разделы более полнокровными и более оперативными.

Высоко ценимый широкими кругами советских ученых журнал «Успехи химии» сделал большой вклад в развитие советской химической культуры.

Все советские химики, полные признательности, горячо поздравляют руководителей журнала со знаменательной датой—двадцатипятилетием «Успехов химии» и желают всяческих успехов, расширения и углубления деятельности этой своеобразной и столь полезной химической энциклопедии.

Д. Н. Курсанов

В. В. Серпинский

CONTENTS

ANORGANIC CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

CHRONICLE

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Цена 10 р. 50 к.